I. Kinetische Untersuchung des Verlaufs der Esterspaltung mit Chlorwasserstoff in wasserfreien Lösungsmitteln

II. Zur Kenntnis der Verschiebung in der Allylgruppe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard Karls-Universität zu Tübingen.

Vorgelegt von

Kurt Preiss

aus Reutlingen.

W 17

I. Kinetische Untersuchung des Verlaufs der Esterspaltung mit Chlorwasserstoff in wasserfreien Lösungsmitteln

II. Zur Kenntnis der Verschiebung in der Allylgruppe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard Karls-Universität
zu Tübingen.

Vorgelegt von

Kurt Preiss

aus Reutlingen.

Druckerei Karl Uhrig, Mannheim

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Meisenheimer im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. J. Meisenheimer

für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I. Kinetische Untersuchung des Verlaufs der Esterspaltung mit Chlorwasserstoff in wasserfreien Lösungsmitteln.

In einer Arbeit von J. Meisenheimer und Mitarbeitern[1]) wurde der Reaktionsverlauf bei der Veresterung von p-Nitrobenzoylchlorid mit Phenyläthylcarbinol untersucht. Dabei wurde aus der aufgenommenen Veresterungskurve für die Teilreaktion

$$ROS + HCl = RCl + HOS$$

(wo ROS den Ester, RCl das entstehende Alkylchlorid und HOS die die entstehende p-Nitrobenzoesäure bedeuten) indirekt aus dem Ende der Kurve die Geschwindigkeitskonstante für eine bimolekulare Reaktion zu $3 \cdot 10^{-3}$ (t = 60–70 Stunden) berechnet. In der Konstante selbst ist die Zeit t in Stunden enthalten.

In vorliegender Arbeit untersuchten wir nun zunächst eingehender die Spaltung des p-Nitrobenzoates des Phenyläthlcarbinols mit ätherischer Salzsäure. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, schlossen wir das Reaktionsgemisch in Bomben ein und erhitzten diese im siedenden Wasserbad. Wir stellten dabei fest, daß die Reaktion nicht wie in obiger Arbeit angenommen wurde und es eigentlich zu erwarten war, bimolekular verläuft, sondern als Reaktion 4. Ordnung zu betrachten ist.

Wir führten die Spaltung zunächst bei den Konzentrationen von Ester und Chlorwasserstoff = 1 Mol/l (Kurve I), 0,5 Mol/l (Kurve II) und 0,25 Mol/l (Kurve III) aus. In den aufgezeichneten Kurven ist die Zeit t in Stunden auf der Abszisse, der Umsatz in Mol/l auf der Ordinate aufgetragen. Bei der gestrichelt gezeichneten Kurve ist die Zeit in 10-fach verkleinertem Maßstabe aufgetragen.

Beim Vergleich der nach der Gleichung für eine bimolekulare Reaktion:

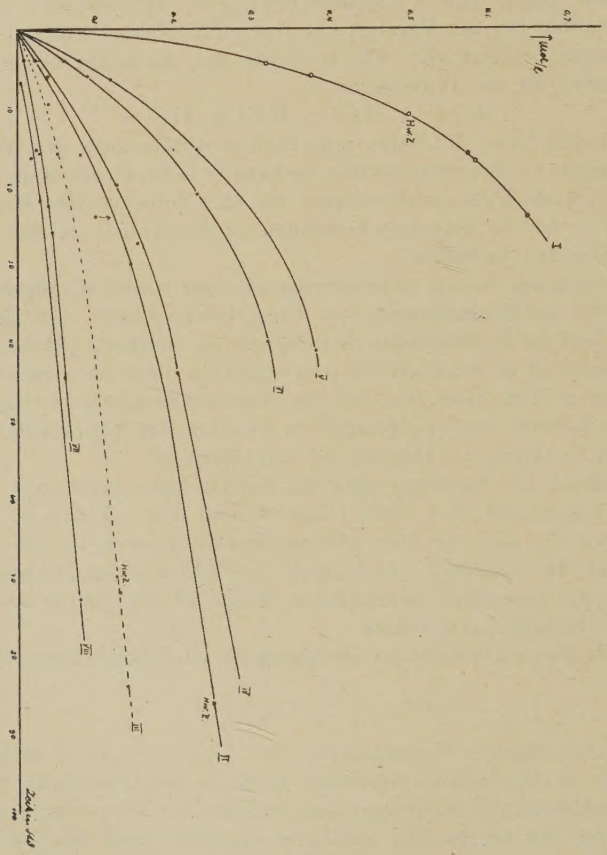
$$K'' = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \frac{x}{a-x}$$

(wo a die ursprüngliche Konzentration von Chlorwasserstoff und Ester, x die nach der Zeit t Stunden umgesetzte Menge, in Mol/l berechnet, bedeuten) berechneten Konstanten sieht man, daß dieselben bei Versuchen mit gleicher Konzentration mit wachsender Zeitdauer ziemlich stark abfallen, bei verschiedenen Konzentrationen aber selbst der Größenordnung nach verschieden sind. Diese Verschiedenheit in der Größenordnung fällt fort, wenn die Konstanten nach der 4. Ordnung:

$$K'''' = \frac{1}{3a^3 \cdot t} \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^3 - 1 \right]$$

[1]) A. **475**, 157 (1929)

berechnet werden. Ein Vergleich der Versuche, in denen der prozentuale Umsatz bei wechselnden Konzentrationen etwa dieselbe Größe erreicht hat[2]), zeigt die einigermaßen befriedigende Übereinstimmung der Konstanten. Bei der aus der Kurve ermittelten Halbwertszeit (Hwz.) beträgt der Wert für die Konstanten 4. Ordnung etwa 0,215, nämlich für die Konzentration a = 1 Mol/l K'''' = 0,212, 0,5 Mol/l K'''' = 0,217, 0,25 Mol/l K'''' = 0,213. Bei dieser Rechnungsart wachsen die Konstanten allmählich an, wovon noch die Rede sein wird.



Bei einer Reaktion 4. Ordnung muß die Halbwertszeit umgekehrt proportional der dritten Potenz der Anfangskonzentration sein:

$$T_4 = \frac{7}{3k_4 \cdot a^3}$$

[2]) Warum gerade das nötig ist, wird später auseinandergesetzt.

Aus den aufgezeichneten Kurven lassen sich folgende Halbwertszeiten entnehmen:

Für a = 1 T = 11 Stunden, für a = 0,5 T = 86 Stunden, für a = 0,25 T = 700 Stunden. Das Verhältnis dieser drei Werte für T ist: 11 : 86 : 700 = 1 : 7,8 : 63,6 anstatt des theoretischen Verhältnisses 1 : 8 : 64.

In den in den Tabellen angeführten Versuchen sind die Einzelwerte offenbar von keiner großen Genauigkeit. Dies hängt mit den Schwierigkeiten zusammen, die sich einer exakten Durchführung der Versuche entgegenstellen.

Die Schwierigkeiten bestanden vor allem in der Herstellung einer Lösung von bestimmtem Gehalt an Chlorwasserstoff und dem Füllen bzw. Entleeren der Bomben ohne Verlust an Chlorwasserstoff. Wir mußten dabei immer einen kleinen Verlust an Salzsäure feststellen. Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde durch Titration des noch vorhandenen Chlorwasserstoffs verfolgt. Nähere Einzelheiten darüber sind im Versuchsteil angegeben. Gegenwart von Wasser beeinflußt die Reaktion in erheblichem Maße, wie später noch gezeigt werden wird. Es mußte daher auch auf sorgfältigen Feuchtigkeitsausschluß geachtet werden.

Zur Bestimmung des Verlustes an Chlorwasserstoff bei den verschiedenen Konzentrationen wurden jeweils einige blinde Versuche angestellt. Bei der Spaltung in 0,25 molarer Lösung an Chlorwasserstoff trat z. B. ein Verlust von 1,6% auf.

25 ccm 0,5—n · ätherische Salzsäure wurden im Messkölbchen mit absolutem Aether zu 50 ccm verdünnt. Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit 0,1—n · Natronlauge titriert. Bei zwei Versuchen betrug der Verbrauch an 0,1 · n · Na OH 24,9 ccm. Sodann wurden zwei Bomben mit je 10 ccm obiger Lösung gefüllt. Nach dem Zuschmelzen wurden die Bomben wieder geöffnet und der Inhalt titriert. Beide Versuche ergaben einen Verbrauch von nur 24,6 ccm 0,1—n · Na OH.

An nachstehenden Versuchen wurde nun eine Korrektion in der Weise angebracht, daß die zur Rücktitration der Salzsäure verbrauchten ccm 0,1—n · Na OH mit + 1,6% des jeweiligen Befundes korrigiert wurden.

Spaltung bei der Konzentration 0,250 Mol/l.

3,565 g Ester wurden in ein 50 ccm fassendes Messkölbchen eingewogen, 25 ccm 0,5—n · ätherische Salzsäure zugegeben und mit absolutem Aether bis zur Marke aufgefüllt. Dabei darf jedoch, was auch bei späteren Versuchen zu beachten ist, bis zur Marke erst nach Ausgleich mit der Zimmertemperatur nachgefüllt werden, da infolge auftretender Lösungskälte eine Kontraktion des Aethers eintritt. Von dieser Lösung wurden je 10 ccm in die Bomben eingefüllt und diese im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Temperatur betrug 99,2°.

Die Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K'''
6	24,69	1,22	0,00305	$8{,}23 \cdot 10^{-3}$	0,134
20,5	23,98	4,08	0,0102	$8{,}29 \cdot 10^{-3}$	0,138
25	23,77	4,93	0,0123	$8{,}27 \cdot 10^{-3}$	0,139
31	23,77	4,93	0,0123	$6{,}67 \cdot 10^{-3}$	0,112
44,5	23,26	6,96	0,0174	$6{,}72 \cdot 10^{-3}$	0,118
94	21,03	15,88	0,0397	$8{,}03 \cdot 10^{-3}$	0,154
162	19,91	20,36	0,0509	$6{,}38 \cdot 10^{-3}$	0,129
720	11,43	54,28	0,1357	$6{,}59 \cdot 10^{-3}$	0,287
840	11,07	55,57	0,1389	$5{,}93 \cdot 10^{-3}$	0,264

Spaltung bei der Konzentration 0,50 Mol/l.

7,1282 g Ester wurden mit 25 ccm 1,0—n · ätherischer Salzsäure und absolutem Aether zu 50 ccm gelöst und je 10 ccm dieser Lösung in die Bomben eingefüllt.

Der Arbeitsverlust an Chlorwasserstoff bei diesen Versuchen betrug 1%. Die in nachstehender Tabelle angeführten Versuche sind mit + 1% an der Anzahl der verbrauchten ccm 0,1—n · Na OH korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K'''
4	47,31	5,38	0,0269	0,0284	0,120
6	45,85	8,30	0,0415	0,0301	0,133
16	61,86	16,28	0,0814	0 0243	0,117
24	39,31	21,38	0,1069	0,0226	0,114
30	35,55	28,90	0,1445	0,0270	0,158
118	20,60	58,80	0,2940	0,0241	0,300

Spaltung bei der Konzentration 1,0 Mol/l.

14,2564 g Ester wurden in ein 50 ccm fassendes Meßkölbchen eingewogen, 25 ccm 2,0 n · ätherische Salzsäure zugegeben und mit absolutem Aether bis zur Marke aufgefüllt. Je 10 ccm dieser Lösung wurden wieder in die Bomben eingefüllt.

Der Verlust an Chlorwasserstoff bei diesen Versuchen betrug 0,5%. Die folgenden Versuche sind daher mit + 0,5% in der oben angegebenen Weise korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
4,5	68,08	31,29	0,3192	0,104	0,160
6	62,31	37,69	0,3769	0,100	0,174
16	42,51	57,49	0,5749	0,0845	0,250
17	41,70	58,30	0,5830	0,0822	0,250
24	35,17	64,83	0,6483	0,0768	0,305
27	35,97	64,03	0,6403	0,0659	0,252

Es wurde schon erwähnt, daß die nach der 4. Ordnung berechneten Konstanten im gleichen Versuch mit fortschreitender Zeitdauer ansteigen. Dies hat vor allem seinen Grund in katalytischen Beeinflussungen der Reaktion durch die entstehenden Reaktionsprodukte, sowohl des Aethyl-phenyl-chlormethans, wie auch der p-Nitrobenzoesäure. Versuche, bei denen wir das Alkylchlorid sowie die Säure dem Reaktionsgemisch zusetzten, ergaben eine wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Auch hier verläuft die Reaktion auf Grund der errechneten Konstanten nach der 4. Ordnung. Die Beeinflussung der Reaktion durch die Reaktionsprodukte ist auch der Grund dafür, warum die bei den beschriebenen Versuchen errechneten Konstanten 4. Ordnung nur an den Stellen verglichen werden können bzw. einigermaßen übereinstimmen, wo der prozentuale Umsatz dieselbe Größe erreicht hat, z. B. bei der Halbwertszeit, denn dort sind auch die Reaktionsprodukte in gleich molarem Verhältnis vorhanden.

Die Versuche, bei denen wir das Alkylchlorid zusetzten, sind in den Tabellen S. 9 und 10 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den Tabellen S. 8 zeigt die deutliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch hier sind die nach der 2. Ordnung berechneten Konstanten bei wechselnden Konzentrationen der Größenordnung nach verschieden. Diese Verschiedenheit fällt fort, wenn die Konstanten für eine Reaktion 4. Ordnung berechnet werden.

Wir führten die Spaltung zunächt bei der Konzentration von Ester, Alkylchlorid und Chlorwasserstoff = 0,5 Mol/l aus.

7,1282 g Ester, 3,8637 g Phenyl-äthyl-chlormethan und 25 ccm 1,0—n. ätherische Salzsäure wurden im Meßkölbchen mit absolutem Aether zu 50 ccm gelöst und je 10 ccm dieser Lösung in die Bomben eingeschmolzen.

Die Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise wie bei den Versuchen ohne Zusatz von Alkylchlorid. Eine Zersetzung des Alkylchlorids durch Wasser bei der Aufarbeitung trat nicht ein. Die nachstehenden Versuchsergebnisse sind nach S. 8 korrigiert (Kurve IV S. 6).

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
4	47,66	4,66	0,0233	0,0244	0,102
20	37,21	25,58	0,1279	0,0343	0,190
27,5	34,54	30,92	0,1546	0,0325	0.197
44	29,59	40,82	0,2041	0,0313	0,231

Spaltung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 0,25 Mol/l, Alkylchlorid = 0,265 Mol/l.

3,565 g Ester, 2,0489 g Alkylchlorid und 25 ccm 0,5—n · ätherische Salzsäure wurden mit absolutem Aether zu 50 ccm gelöst und je 10 ccm dieser Lösung in die Bomben eingefüllt. Die Versuchsergebnisse sind nach S. 7 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K″	K″″
5,5	24,44	2,20	0,0055	0,0163	(0,2676)
23,5	23,47	6,12	0,0153	0,0110	0,189
46	22,56	9.80	0,0245	0,00944	0,168
94	19,86	20,60	0,0515	0,0110	0.226

Spaltung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 0,25 Mol/l, Alkylchlorid = 0,126 Mol/l.

(0,9728 g in 50 ccm) ergab folgende korrigierte Versuchswerte:

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K″	K″″
19,5	23,52	5,92	0,0148	0,0128	0,219
68,5	20,88	16,50	0,0412	0,0115	0,223
90,5	20,53	17,80	0,0445	0,00957	0,188

Während die letzten Versuche mit zugesetztem Alkylchlorid sich in derselben Weise wie die erstbeschriebenen Versuche durchführen ließen, stellten sich den Versuchen mit Zusatz von p-Nitrobenzoesäure Schwierigkeiten entgegen. Infolge der Schwerlöslichkeit der Säure in Aether gelang es uns nicht, diese in wesentlicher Menge in Lösung zu bringen. Da bei geringer Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist, um genaue Resultate zu erhalten, mußten wir uns darauf beschränken, die feste Säure in die Bomben einzuwägen. Um zu vermeiden, daß sich bei eintretender Lösung Konzentrationsverschiedenheiten in der Bombe ausbildeten, wurden die Röhren in einen Wasserbadschüttelofen gebracht und während der ganzen Versuchsdauer geschüttelt. Um die Bomben dem Ofen gefahrlos wieder entnehmen zu können, wurden sie in ein engmaschiges Kupferdrahtnetz eingewickelt. Die Innentemperatur des Ofens betrug nur 94,5°. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind somit nicht mit den früheren vergleichbar. Zum Vergleich wurden daher gleichzeitig Versuche in derselben Konzentration bei gleicher Temperatur ohne Säurezusatz angestellt. Wir führten diese Versuche zunächst bei der Konzentration: Ester

und Chlorwasserstoff = 0,5 Mol/l, p-Nitrobenzoesäure = 0,25 Mol/l aus. In die Bomben wurden je 0,4176 g p-Nitrobenzoesäure und 10 ccm einer nach S. 8 hergestellten Lösung eingeschmolzen. Die Konzentration der Lösung an Ester und Chlorwasserstoff betrug jetzt natürlich nicht mehr genau 0,5 Mol/l. Bei der Berechnung des Umsatzes in Mol/l wurde jedoch die geringe Volumvergrößerung durch die eingewogene feste Säure nicht berücksichtigt. Die Versuche sind nach S. 8 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
Gegenwart von p-Nitrobenzoesäure:					
6	48,17	3,66	0,0183	0,0126	0,0525
21	37 16	25,68	0,1284	0,0329	0,1823
43	33,22	33,56	0,1687	0,0236	0,1511
ohne Säure:					
6	48,68	2,64	0,0132	0,00903	0,0371
21	41,10	17,80	0,0890	0,0206	0,1017
43	38,27	23,40	0,1173	0,0142	0,0762

Ein Zusatz von nur wenig p-Nitrobenzoesäure beeinflußt die Reaktion nicht. War bei der Spaltung in 0,25 molarer Lösung an Ester und Chlorwasserstoff nur 0,0901 g Säure pro Bombe vorhanden, so konnte eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht festgestellt werden. Die Versuche stimmten mit den Versuchen S. 7 überein.

3,565 g Ester und 0,5221 g Säure wurden in ein 50 ccm fassendes Meßkölbchen eingewogen und mit 25 ccm 0,5—n · ätherischer Salzsäure und absolutem Aether bis zur Marke aufgefüllt. Diese Säuremenge konnte jedoch nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Das Kölbchen wurde einigemale durchschüttelt und nach dem Absitzen des ungelösten Säurerestes wurden 10 ccm der erhaltenen Lösung in die Bomben eingeschmolzen. Durch Titration der mit Wasser ausgeschüttelten ätherischen Lösung mit 0,1—n · Natronlauge wurde die in Lösung gegangene p-Nitrobenzoesäure bestimmt. Daraus ergab sich, daß in 10 ccm Lösung 0,0901 g Säure gelöst enthalten waren. Die Bomben wurden hier nicht im Wasserbadschüttelofen, sondern, da ja die Säure in Lösung war, im siedenden Wasserbad erhitzt. Die folgenden Versuche sind nach S. 7 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0.1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
5	24,74	1,04	0,00260	0,00840	0,140
24,25	23,82	4,72	0,01180	0,00817	0,137

Wir führten die Spaltung bei Gegenwart von p-Nitrobenzoesäure auch bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 0,25 Mol/l, p-Nitrobenzoesäure = 0,125 Mol/l aus.

Je 0,2088 g Säure und 10 ccm einer nach S. 7 hergestellten Lösung wurden wieder im Wasserbadschüttelofen erhitzt. Die folgenden Versuche sind nach S. 7 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''''
17,5	24,18	3,28	0,0082	0,1282
40,5	23,67	5,32	0,0133	0,09386
89	21,70	13,20	0,0330	0,1268

Spaltung bei Gegenwart von Alkylchlorid und p-Nitrobenzoesäure bei der Konzentration: Ester und Chlorwasserstoff = 0,25 Mol/l, Alkylchlorid und Säure = 0,125 Mol/l.

3,565 g Ester, 0,9728 g Phenyl-äthyl-chlormethan und 25 ccm 0,5—n. ätherische Salzsäure wurden im Meßkölbchen mit absolutem Aether zu 50 ccm gelöst. Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit 0,2088 g p-Nitrobenzoesäure in die Bomben eingeschmolzen, welche im Wasserbadschüttelofen bei 94,5° erhitzt wurden. Die nachstehenden Versuche sind nach S. 7 korrigiert.

t in Std	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol l	K''''
17	23,72	5,12	0,0128	(0,2143)
41	23,16	7,36	0,0184	0,1340
90	21,23	15,08	0,0377	0,1500
112,5	20,93	16,28	0,0407	0,1313

Bei Zusatz von Alkylchlorid und Säure ist also die Reaktionsgeschwindigkeit, wie zu erwarten ist, noch etwas höher als bei Zusatz von Säure allein.

Ebenso wie Phenyl-äthyl-chlormethan und p-Nitrobenzoesäure, wirkt auch p-Nitrobenzoylchlorid beschleunigend auf die Spaltung ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier noch etwas höher als bei Zusatz von Säure bzw. Alkylchlorid. Die Versuche wurden bei der Konzentration von Ester, Chlorwasserstoff und Säurechlorid = 0,5 Mol/l und 0,25 Mol/l ausgeführt. Die Versuchswerte sind in den Tabellen S. 14/15 zusammengestellt. Die Konstanten sind wieder nach der 2. und 4. Ordnung berechnet. Hier wird indessen schon ein Ansteigen der Konstanten 2. Ordnung beobachtet. Der Größenordnung nach ist jedoch bei den verschiedenen Konzentrationen eine starke Differenz bemerkbar. Diese vermindert sich, wenn die Konstan-

ten nach der 4. Ordnung berechnet werden. Daß die Versuche größeren Schwankungen gegenüber den früheren Versuchen unterworfen sind, hat seinen Grund in der Aufarbeitungsmethode. Die Bestimmung des Umsatzes konnte nicht in der bisher üblichen Weise durch Titration des Chlorwasserstoffs erfolgen, da sich das Säurechlorid beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser zu rasch zersetzt. Wir mußten uns deshalb auf die Isolierung des noch vorhandenen Esters beschränken. Dabei mußte jedoch, um die Fehlergrenze möglichst zu vermindern, die Umsatzmenge erhöht und infolgedessen größere Einschmelzröhren als bisher verwendet werden. In die Bomben wurde je 20 bzw. 25 ccm der Lösung eingeschmolzen. Die verwendeten Röhren hatten ein unausgezogenes Mittelstück von 18 cm Länge und einen inneren Durchmesser von 1,65 cm.

Die Aufarbeitung der Versuche geschah auf folgende Weise:
Der Röhreninhalt wurde nach dem Erhitzen mit etwas Aether quantitativ in einen kleinen Schütteltrichter gespült und die ätherische Lösung zur Entfernung des vorhandenen Säurechlorides und der entstandenen p-Nitrobenzoesäure mehrmals mit je 50 ccm ca. 1—n · Sodalösung durchschüttelt. Das Schütteln mit Sodalösung wurde solange fortgesetzt, bis beim Ansäuern der zuletzt zum Ausschütteln verwendeten Lösung mit verdünnter Salzsäure keine Trübung durch p-Nitrobenzoesäure mehr auftrat. Dabei ist zu beachten, daß aus dem Natriumsalz der Säure und dem Säurechlorid sich sehr leicht p-Nitrobenzoesäureanhydrid bildet, das später sehr störend wirkt. Um dies zu verhindern, darf die ersten Male nur sehr kurz mit Sodalösung geschüttelt werden.

Die gesamten Sodaauszüge wurden mehrmals mit wenig Aether durchschüttelt und die vereinigten Aetherlösungen mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Ein Trocknen mit Kaliumkarbonat empfiehlt sich nicht, da dasselbe trotz wiederholtem Nachwaschen mit Aether stets etwas Ester zurückhält. Beim Lösen des zum Trocknen verwendeten Natriumsulfats in Wasser konnte stets eine klare Lösung erhalten werden. Wurde dagegen das zum Trocknen verwandte Kaliumkarbonat in Wasser gelöst, so blieb stets eine starke Trübung bzw. ein wenig fester Rückstand vom Schmelzpunkt 50°. Dieser ist wahrscheinlich verunreinigter Ester (Schmp. 60°).

Nach dem Trocknen wurde der Aether abdestilliert. Dabei schied sich oft etwas fester Rückstand neben dem ölig zurückbleibenden Ester ab. Der Schmelzpunkt dieses Rückstandes betrug ca. 180° und bestand im wesentlichen aus p-Nitrobenzoesäureanhydrid (Smp. 189—190°). Der Ester wurde nun eine halbe Stunde im Hochvakuum auf ungefähr 70° erwärmt zwecks möglichster Entfernung des entstandenen Aethyl-phenyl-chlormethans. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol in einen kleinen gewogenen Erlenmeyer gespült, die alkoholische Lösung stark eingeengt und nach dem Animpfen zwei Tage der Kristallisation überlassen. Nach dem Abgießen der Mutterlauge wurde mit wenig absolutem Alkohol

nachgewaschen, das Kölbchen im Exsikator getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge wurde mit dem zum Nachspülen verwendeten Alkohol in einem kleinen ebenfalls gewogenen Erlenmeyer stark eingedampft. Nach dem Auskristallisieren des restlichen Esters und etwa vorhandenem Säureanhydrid wurde die geringe Menge Mutterlauge abgegossen, mit sehr wenig absolutem Alkohol nachgespült und nach dem Trocknen das Kölbchen gewogen. Zur Ermittlung des mitgewogenen Säureanhydrids wurde der Inhalt in wenig absolutem Aether gelöst und die Lösung vom Rückstand abgegossen. Nach dem Trocknen wurde das Kölbchen wieder gewogen. Das p-Nitrobenzoesäureanhydrid ist in Aether sehr schwer löslich.

Um ein Maß für die Fehlergrenze zu erhalten, wurde ein blinder Versuch ausgeführt. 1,2710 g Ester und 0,0500 g p-Nitrobenzoesäure wurden in wenig Aether gelöst und nach der beschriebenen Methode der Ester isoliert. Es konnten wieder 1,2518 g Ester zurückgewonnen werden. Der Abmangel betrug demnach 1,5%. Bei einem andern Versuch, bei dem noch zwei Tropfen Alkylchlorid zugegeben und mit Kaliumkarbonat getrocknet wurde, betrug der Verlust 5%. Der durchschnittliche Verlust bei den Versuchen dürfte etwa 2% betragen. Versuche mit langer Erhitzungsdauer, bei denen nur noch wenig Ester vorhanden ist, zeigten größere Unregelmäßigkeiten, wie auch aus den berechneten Konstanten zu ersehen ist.

Spaltung bei der Konzentration von Ester, Chlorwasserstoff und p-Nitrobenzoylchlorid — 0,5 Mol/l.

14,2564 g Ester, 9,2750 g p-Nitrobenzoylchlorid und 50 ccm 1,0—n. ätherische Salzsäure wurden im Meßkölbchen mit absolutem Aether zu 100 ccm verdünnt. Je 20 ccm dieser Lösung wurden in die Bomben eingeschmolzen. Die Estermenge pro Bombe betrug demnach 2,851 g.

Die Versuchsergebnisse finden sich in folgender Tabelle.

t in Std.	noch vorh. Ester	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
4	2,6584 g	6,77	0,0338	0,0362	0,1558
6,5	2,4662 g	13,50	0,0675	0,0480	0,2236
17	1,9756 g	30,17	0,1150	0,0508	0,3036
65,5	0,7274 g	74,48	0,3724	0,0891	0,2042

Spaltung bei der Konzentration von Ester, Chlorwasserstoff und p-Nitrobenzoylchlorid = 0,25 Mol/l.

7,1282 g Ester, 4,638 g p-Nitrobenzoylchlorid und 50 ccm 0,5—n · ätherische Salzsäure wurden im 100 cm Meßkölbchen mit absolutem Aether zu 100 ccm gelöst und je 25 ccm dieser Lösung in die Röhren einge-

schmolzen. Die Estermenge pro Bombe betrug 1,7820 g. Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

t in Std.	noch vorh. Ester	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
21	1,5952 g	10,4	0,0260	0,0221	—
45	1.5268 g	14,3	0,0375	0,0156	0,279
98	1,2442 g	30,1	0,0752	0,00175	0,419
98,5	1,2160 g	31,7	0,0792	0,0188	0,463
146	0,6392 g	64,0	0,1600	0,0487	—

Wir vermuteten zunächst, daß die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch zusätzliches p-Nitrobenzoylchlorid daher rührt, daß aus der bei der Reaktion entstehenden p-Nitrobenzoesäure und dem Säurechlorid sich p-Nitrobenzoesäureanhydrid bildet und die höhere Reaktionsgeschwindigkeit dann aus der erhöhten Salzsäurekonzentration hervorgeht. Ein Auftreten des Säureanhydrids war indessen nicht festzustellen.

0,9246 g p-Nitrobenzoylchlorid und 0,8346 g p-Nitrobenzoesäure wurden mit 5,0 ccm absolutem Aether in eine Röhre eingeschmolzen und 24 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Inhalt der Röhre konnte nach dem Erhitzen vollständig in Aether gelöst werden. Etwa entstandenes Säureanhydrid hätte infolge seiner Schwerlöslichkeit in Aether ungelöst bleiben müssen.

Ein zweiter Versuch, bei dem statt Aether 5,0 ccm 1,0—n · ätherische Salzsäure verwendet wurde, ergab dasselbe Resultat.

Während die früher ausgeführten Spaltungsversuche ohne Zusatz eines Reaktionsproduktes bei dem Molverhältnis von Ester und Chlorwasserstoff = 1 : 1 ausgeführt wurden, untersuchten wir nun auch die Spaltung in verschiedenen Konzentrationen bei wechselndem Molverhältnis. Wir verdoppelten die Konzentration des Chlorwasserstoffs gegenüber der des Esters und umgekehrt. In den Tabellen sind wieder zum Vergleich die Konstanten 2. und 4. Ordnung angeführt.

Die Konstanten 2. Ordnung wurden nach der Formel:

$$K'' = \frac{1}{(a-b) \cdot t} \cdot \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$$

berechnet. (a und b bedeuten die ursprünglichen Konzentrationen von Ester und Chlorwasserstoff, in Mol/l ausgedrückt, x die nach der Zeit t umgesetzte Menge Chlorwasserstoff in Mol/l).

Durch Integration der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\,[(a-x)\ (b-x)]^2$$

ergibt sich die Formel für K'''' zu:

$$K'''' = \frac{1}{(a-b)^2 \cdot t}\left[\frac{a+b-2x}{(a-x)\cdot(b-x)} + \frac{2}{a-b}\cdot \ln\left(\frac{b-x}{a-x}\right) - \frac{a+b}{a\,b} - \frac{2}{a-b}\cdot \ln\frac{b}{a}\right]$$

Ein Vergleich der Versuche ergibt, daß hier merkwürdigerweise schon die Konstanten 2. Ordnung innerhalb der einzelnen Versuchsreihen ansteigen, bei Versuchsreihen mit geringer Konzentration indessen kleiner sind als bei höherer Konzentration.

Die Konstanten 4. Ordnung zeigen innerhalb der Versuchsreihen ein ziemlich starkes Ansteigen. Auch bei wechselnden Konzentrationen sind die Differenzen überraschend groß. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden.

Spaltung bei der Konzentration Ester = 0,5 Mol/l, Chlorwasserstoff = 1,0 Mol/l (Kurve V, S. 6)

7,1282 g Ester und 25 ccm 2,0—n · ätherische Salzsäure wurden mit absolutem Ather zu 50 ccm gelöst. Je 10 ccm dieser Lösung wurden in die Bomben eingeschmolzen. Die in nachstehender Tabelle angeführten Versuche sind nach S. 8 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0.1–n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
4	92,20	7,80	0,0780	0,0441	0,0849
6,5	87,81	12,19	0,1219	0,0459	0,1139
15,5	76,63	23,37	0,2337	0,0469	0,1553
41	61,90	38,10	0,3810	0,0466	0,3117

Spaltung bei der Konzentration Ester 1,0 Mol/l, Chlorwasserstoff = 0,5 Mol/l (Kurve VI, S. 6).

14,2564 g Ester wurden im Meßkölbchen mit 25 ccm 1,0—n · ätherischer Salzsäure und absolutem Aether zu 50 ccm gelöst und je 10 ccm dieser Lösung in die Röhren eingefüllt. Die Versuche sind nach S. 8 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1–n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
4	43,83	12,34	0,0617	0,0340	0,0732
6	40,80	18,40	0,0920	0,0351	0,0833
15,5	29,44	41,12	0,2056	0,0386	0,1172
21	26,56	46,88	0,2344	0,0348	0,1148
40	17.92	64,16	0,3208	0,0312	0,1492

Spaltung bei der Konzentration Ester = 0,25 Mol/l, Chlorwasserstoff = 0,5 Mol/l (Kurve VIII, S. 6).

3,565 g Ester wurden im Meßkölbchen mit 25 ccm 1,0—n · ätherischer

Salzsäure und absolutem Aether zu 50 ccm gelöst und je 10 ccm dieser Lösung in die Bomben eingeschmolzen. Die nachstehenden Versuche sind nach S. 8 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
3,5	49,69	0,62	0,0031	$0{,}15 \cdot 10^{-8}$	0,06537
4	49,28	1,64	0,0082	0,01681	0,1515
15,5	47,36	5,28	0,0264	0,01480	0,1369
22,5	45,80	8,40	0,0420	0,01710	0,1576
28	45,45	9,10	0,0455	0,01507	0,1346
44,5	43,93	14,15	0,0607	0 01336	0,1302
45	45,34	9,32	0,0466	—	—

Spaltung bei der Konzentration Ester = 0,5 Mol/l, Chlorwasserstoff = 0,25 Mol/l (Kurve VIII, S. 6).

7,1282 g Ester wurden im Meßkölbchen mit 25 ccm 0,5—n · ätherischer Salzsäure und absolutem Aether zu 50 ccm gelöst und je 10 ccm dieser Lösung in die Röhren eingeschmolzen. Die Versuche wurden nach S. 7 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0.1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
6	24,58	1,68	0,0042	0,00567	0,0546
7	24,48	2,08	0,0052	0,00603	0,0566
16,5	23,11	7,56	0,0189	0,00971	0,0807
22	22,04	11,80	0,0295	0,01177	0,0930
73	17,07	31,60	0,0790	0,01138	0,1231

Wie früher schon erwähnt, beeinflußt eine Gegenwart von Wasser die Spaltungsgeschwindigkeit in erheblichem Maße. Die Reaktion verläuft bei Gegenwart von Wasser wesentlich rascher. Ist nun sehr wenig Wasser vorhanden, so tritt kaum eine Aenderung gegenüber den früheren Versuchen ein.

In einem Erlenmeyer mit eingeschliffenem Stöpsel wurden in 50 ccm 2,0—n · ätherische Salzsäure 0,0788 g Wasser eingeschüttelt. Diese Wassermenge konnte leicht in dem Aether gelöst werden. Mit dieser Chlorwasserstofflösung wurden nun Versuche bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff gleich 1,0 Mol/l zum Vergleich mit den Versuchen S. 8 ausgeführt.

7,1282 g Ester wurden mit 12,5 ccm obiger Salzsäure und absolutem Aether zu 25 ccm gelöst und je 10 ccm dieser Lösung wie üblich mittels

eines Chlorcalciumrohres (s. S. 31) in die Bomben eingeschmolzen. In 10 ccm des Reaktionsgemisches waren also nur 0,00788 g Wasser enthalten. Die folgenden Versuche sind nach S. 8 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
4,5	68,50	31,5	0,315	0,1045	0,1561
21	36,50	63,5	0,635	0,08284	0,3105

Wurden jedoch bei den Versuchen S. 8 je drei Tropfen Wasser vor dem Einfüllen der Lösung in die Röhren gebracht, so wurde die Spaltungsgeschwindigkeit wesentlich erhöht. Das Wasser konnte in den Bomben nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Vor dem Einbringen in die Wasserbadkanone wurden die Röhren kräftig geschüttelt. Auch die nachstehenden Versuche sind wie die Versuche S. 8 korrigiert.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
3,25	70,90	29,10	0,291	0,1263	0,185
17	29,20	70,80	0,708	0,1426	0,768

Bei den anfänglichen Versuchen wurden die Röhren vor dem Einfüllen der Lösung in eine Kältemischung gestellt und ohne Chlorcalciumrohr abgeschmolzen. In der Bombe konnte sich so eine wesentliche Wassermenge kondensieren. In die Röhren wurden 2,851 g Ester eingewogen und 10 ccm 1,0−n · ätherische Salzsäure zugegeben. Das Lösungsvolumen betrug 12,5 ccm, die Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff also 0,800 Mol/l.

Der Umsatz an Salzsäure wurde hier durch Titration mit 0,5−n · Natronlauge ermittelt. Die Versuche sind mit + 0,5% des jeweiligen Laugeverbrauches korrigiert. Zum Vergleich sind wieder die Konstanten 2. und 4. Ordnung berechnet.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
2,25	18,19	9,05	0,0724	0,0553	0,09397
4	16,38	18,10	0,1448	0,0690	0,1335
6	15,21	23,95	0,1916	0,0656	0,1381
21	9,24	53,80	0,430	0,0690	0,2823

Zum Vergleich wurden zwei Versuche bei derselben Konzentration, jedoch unter Wasserausschluß durchgeführt. Nach 5 Stunden betrug der Umsatz 13,83% = 0,1106 Mol/l, nach 20 Stunden 42,52% = 0,3401 Mol/l.

Vergleicht man bei den letzten Versuchen die Konstanten 2. und 4. Ordnung miteinander, so sieht man, daß die Konstanten 2. Ordnung eine weit bessere Übereinstimmung zeigen als die nach der 4. Ordnung berechneten. Es darf deshalb angenommen werden, daß die Gegenwart von Wasser die Reaktionsordnung ändert.

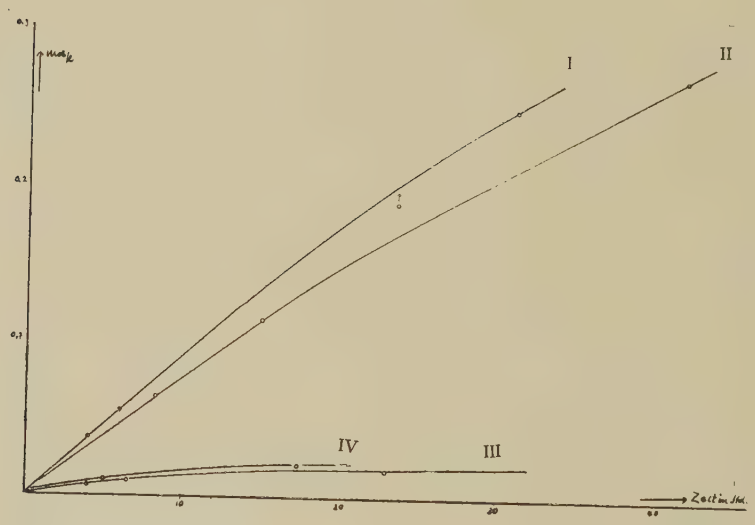
Spaltung des p-Nitrobenzoesäureesters des Aethyl-vinyl-carbinols mit ätherischer Salzsäure.

Verwickelter als die Spaltung des p-Nitrobenzoesäureesters des Phenyl-äthyl-carbinols mit ätherischer Chlorwasserstofflösung verläuft die Spaltung des p-Nitrobenzoates des Aethyl-vinyl-carbinols. In Übereinstimmung mit Versuchen von J. Meisenheimer fanden wir hier eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit als bei der Spaltung des p-Nitrobenzoates des Aetyl-phenyl-carbinols.

Wir untersuchten die Spaltung mit ätherischer Chlorwasserstofflösung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 1 Mol/l und 0,5 Mol/l. Eine genaue Reaktionsordnung konnte nicht gefunden werden. Zum Vergleich sind in den bei den Versuchen angeführten Tabellen die Konstanten 2 und 4. Ordnung, zum Teil auch 1. und 3. Ordnung berechnet. Die Spaltung bei der Konzentration 1 Mol/l zeigt ein Anwachsen der Konstanten 2., 3 und 4. Ordnung. Geht man jedoch zur Konzentration 0,5 Mol/l über, so tritt ein starkes Abfallen dieser Konstanten ein. Wir vermuteten zunächst, daß das anfänglich starke Fallen durch eine geringe Verunreinigung des Esters bedingt ist, die zu Beginn der Reaktion einen stärkeren Verbrauch an Salzsäure bewirkt. Wir kristallisierten deshalb den Ester viermal aus absolutem Alkohol um, ohne daß der Schmelzpunkt (52°) erhöht werden konnte. Die mit diesem Ester ausgeführten Versuche zeigten nur eine geringe Abweichung gegenüber den anderen Versuchen.

Bei der Betrachtung der Konstanten 2., 3. und 4. Ordnung innerhalb der einzelnen Versuchsreihen fällt auf, daß dieselben in der Größenordnung nur wenig verschieden sind. Diese Tatsache und das verschiedene Verhalten der Konstanten bei wechselnder Konzentration legt die Vermutung nahe, daß die Reaktion hier nur monomolekular verläuft. Diese Annahme wäre in dem Sinne zu deuten, daß sich der Chlorwasserstoff primär an den Ester anlagert und dieses Anlagerungsprodukt erst sekundär in das Chlorid des Carbinols und p-Nitrobenzoesäure zerfällt. Es wurden daher auch die Konstanten 1. Ordnung berechnet. Diese Konstanten fallen bei der Konzentration 1 Mol/l schwach ab, sehr stark indessen bei der Konzentration 0,5 Mol/l und sind auch bei wechselnder Konzentration der Größenordnung nach verschieden. Daß die Reaktion nicht einfach monomolekular verläuft, ersieht man aus den aufgezeichneten Kurven Seite 20. Bei streng monomolekularem Verlauf der Reaktion müßte in gleichen Zeiten bei verschiedener Konzentration stets der gleiche Bruchteil der Anfangskonzentration

umgesetzt sein. Dies trifft jedoch nicht zu. Die Durchführung der Versuche geschah in genau derselben Weise wie schon bei der Spaltung des Esters des Aethyl-phenyl-carbinols angegeben ist.



Spaltung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 1 Mol/l.

11,7556 g Ester wurden mit 25 ccm 2,0 - n · ätherischer Salzsäure und absolutem Aether zu 50 ccm gelöst. Je 10 ccm dieser Lösung wurden in die Röhren eingeschmolzen und diese im siedenden Wasserbad erhitzt. Die in nachstehender Tabelle angeführten Versuche sind nach S. 8 korrigiert. (Kurve I Seite 20).

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K	
4	96,13	3,87	0,0387	K′ : 0,00986 K‴′ : 0,0102	K″ : 0,0100 K⁗ : 0,0104
6	94,49	5,51	0,0551	K′ : 0,00944 K‴′ : 0,0100	K″ : 0,00971 K⁗ : 0,0102
23,5	81,07	18,93	0,1893	K′ : 0,00893 K‴′ : 0,0110	K″ : 0,00993 K⁗ : 0,0124
31	75,05	24,95	0,2495	K′ : 0,00925 K‴ : 0,0125	K″ : 0,0113 K⁗ : 0,0146

Der zu den letzten Versuchen verwendete Ester war zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Bei den folgenden Versuchen wurde der Ester viermal umkristallisiert. (Kurve II, Seite 20).

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K″	K⁗
8,25	93,58	6,42	0,0642	0,00831	0,00890
15	88,69	11,31	0,1131	0,00850	0,00963
40,75	73,11	26,89	0,2689	0,00902	0,0127

Spaltung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 0,5 Mol/l.

5,8778 g Ester (zweimal umkristallisiert) wurden in ein 50 ccm Meßkölbchen eingewogen und mit 25 ccm 1,0—n. ätherischer Salzsäure und absolutem Aether bis zur Marke aufgefüllt. Je 10 ccm der Lösung wurden in die Röhren eingeschmolzen. Die folgenden Versuche sind nach S. 8 korrigiert. (Kurve III, S. 20).

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K	
4	49,18	1,64	0,00820	K′ : 0,00413 K‴′ : 0,0168	K″ : 0,00829 K⁗ : 0,0339
6,5	48,98	2,04	0,0102	K′ : 0,00317 K‴′ : 0,0129	K″ : 0,00629 K⁗ : 0,0262
23	48,17	3,66	0,0183	K′ : 0,00162 K‴′ : 0,00672	K″ : 0,00330 K⁗ : 0,0137
70,5	45,80	8,40	0,0420	K′ : 0,00124 K‴′ : 0,00544	K″ : 0,00260 K⁗ : 0,0114

Eine zweite Versuchsreihe, ebenfalls nach S. 8 korrigiert, ergab folgende Resultate: (Kurve IV, Seite 20).

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K	
5	48,88	2,24	0,0112	K' : 0,00451 K''' : 0,0374	K'' : 0,00916
17,5	47,97	4,06	0,0203	K' : 0,00236 K''' : 0,0201	K'' : 0,00423
49	46,46	7,08	0,0354	K' : 0,00149 K''' : 0,0133	K'' : 0,00311
113	44,03	11,94	0,0597	K' : 0,00112 K''' : 0,0109	K'' : 0 00239

Zu folgenden Versuchen wurde viermal umkristallisierter Ester verwendet. Korrektion erfolgte nach Seite 8.

t in Std.	Verbrauch an 0.1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
7,25	49,49	1,02	0,0051	0,00284	0,0114
16,25	47,82	4,36	0,0218	0,00561	0,0234
376	32,57	34,80	0,1743	0,00284	0,0185

Spaltung des p-Nitrobenzoates des Phenyl-äthyl-carbinols mit Chlorwasserstoff in Benzollösung.

Bei der Spaltung des p-Nitrobenzoates des Phenyl-äthyl-carbinols mit Chlorwasserstoff interessierte die Frage, welchen Einfluß das Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Als geeignetes Lösungsmittel erschien uns Benzol. Wir vermuteten zunächst, daß bei Benzol als Lösungsmittel infolge der geringeren Dissoziationskonstanten des Benzols (2,3) gegenüber der des Aethers (4,0) die Reaktionsgeschwindigkeit geringer ist. Es bestätigte sich jedoch gerade das Gegenteil. Die Spaltungsgeschwindigkeit ist hier ungleich höher als in ätherischer Lösung. Die Versuche haben jedoch nur einen geringen Anspruch auf Genauigkeit, da infolge der geringen Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Benzol Verluste an Chlorwasserstoff unvermeidlich waren. Infolgedessen konnte eine genaue Reaktionsordnung nicht festgestellt werden.

In den bei den Versuchen angeführten Tabellen sind die Konstanten 2. und 4. Ordnung, zum Teil auch 3. Ordnung berechnet. Ein Vergleich dieser Konstanten zeigt, daß die Reaktion sicher nicht bimolekular, sondern nach höherer Ordnung verläuft und vielleicht als Reaktion 3. oder 4. Ord-

nung zu betrachten ist.

Die Konstanten 3. Ordnung wurden nach der Formel:

$$K''' = \frac{1}{2a^2 \cdot t}\left[\left(\frac{a}{a-x}\right)^2 - 1\right]$$

berechnet, wo a die ursprüngliche Konzentration der Lösung an Chlorwasserstoff und Ester, x die nach der Zeit t Stunden umgesetzte Menge in Mol/l berechnet, bedeuten.

Zunächst untersuchten wir das Lösungsvermögen von Benzol für Chlorwasserstoffgas. In thiophenfreies, über Natrium getrocknetes Benzol wurde gut getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Wir mußten dabei feststellen, daß Benzol nur eine geringe Aufnahmefähigkeit für Chlorwasserstoffgas besitzt und die erhaltene Lösung auch rasch wieder den Chlorwasserstoff verliert. Nach dreistündigem Einleiten des Gases in Benzol konnte nur eine ca. 0,45—n. Lösung erhalten werden.

Bei einigen Vorversuchen stellten wir nun fest, daß die Spaltungsgeschwindigkeit bei Benzol als Lösungsmittel sehr viel größer ist als in ätherischer Lösung. Unsere Versuche konnten daher bei geringer Konzentration des Chlorwasserstoffes durchgeführt werden.

Die Bestimmung des Chlorwasserstoffgehaltes der Lösung geschah ebenso wie früher durch Ausschütteln der Lösung mit Leitfähigkeitswasser. Die Versuche konnten allerdings nicht in der früheren Art angesetzt werden, da die auftretenden Verluste an Salzsäure viel zu groß waren. Wir füllten deshalb die Chlorwasserstofflösung in eine sogenannte Brompipette ein, deren langes Abflußrohr in den Bombenansatz eingeführt werden konnte. Um Feuchtigkeitszutritt beim Einfüllen zu vermeiden, wurde über den Röhrenansatz und das Abflußrohr der Pipette ein weiteres Rohr mit seitlichem Ansatz mittels kurzer Schlauchstücke übergezogen. An dem Ansatz war ein Chlorcalciumrohr angebracht. Das Einschmelzrohr wurde darauf in einen hohen, mit Kältemischung gefüllten Zylinder eingestellt und dann die Chlorwasserstofflösung eingefüllt. Unsere „Brompipette" faßte 53,3 ccm. Die Bomben mußten daher viel größer als die früheren hergestellt werden. An ein gewöhnliches, starkwandiges Glasrohr von 26 cm Länge und 1,6—1,7 cm innerem Durchmesser wurden beiderseits zwei kurze enge Röhren von ca. 9 cm Länge angeschmolzen, deren innere Weite so bemessen war, daß das Abflußrohr der Pipette noch bequem einführbar war.

Spaltung bei der Konzentration von Ester = 0,1848 Mol/l, Chlorwasserstoff = 0,1667 Mol/l.

53,3 ccm der in der Pipette befindlichen Chlorwasserstofflösung entsprachen direkt titriert 103,65 ccm 0,1—n. NaOH. Die Lösung wurde aus der Pipette in einen Schütteltrichter getropft, in dem sich etwa 100 ccm Leitfähigkeitswasser befanden. Während des Eintropfens wurde der Trichter geschüttelt. Das Benzol wurde darauf nochmals mit Leit-

fähigkeitswasser ausgeschüttelt und die vereinigten Wasserauszüge mit 0,1—n . NaOH titriert. Der Verbrauch an Lauge betrug, so bestimmt, 103,65 ccm.

Zur Bestimmung des Verlustes an Chlorwasserstoff beim Einfüllen, füllten wir in der angegebenen Weise eine Röhre mit 53,3 ccm obiger Benzollösung. Sodann wurde die Röhre mit dem offenen Ende in einen Schütteltrichter eingeführt, in dem sich Leitfähigkeitswasser befand. Das Ansatzrohr der Bombe tauchte in das Wasser ein. Ohne die obere Spitze abzuschneiden, wurde die Röhre dann durch Schütteln entleert. Das in der Kältemischung erstarrte Benzol läßt sich durch Anwärmen mit der Hand verflüssigen. Hierauf wurde auch das andere Rohrende geöffnet und die Röhre mit Leitfähigkeitswasser nachgespült. Nach zweimaligem Ausschütteln der Benzollösung mit Wasser wurden die vereinigten Wasserauszüge mit 0,1—n . NaOH titriert. Der Verbrauch an Lauge betrug 92,72 ccm, entspricht also einer Konzentration von 0,1739 Mol/l an Chlorwasserstoff. Diesen Betrag legten wir bei der Berechnung der Versuche als Anfangskonzentration der Salzsäure zugrunde.

Da sich bei den folgenden Versuchen oft p-Nitrobenzoesäure in den Röhren ausschied, die in Benzol schwer löslich ist, versetzten wir die Benzollösung beim Ausschütteln mit Aether. Die Lösung der Säure findet dann leichter statt.

In die Bomben wurden je 2,930 g Ester eingewogen und nach der beschriebenen Weise 53,3 ccm der Chlorwasserstofflösung zugegeben. Das Abschmelzen der Röhren geschah mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. Bei der Berechnung der Versuche mußte die Volumvergrößerung durch den festen Ester berücksichtigt werden. Diese betrug bei 2,930 g 2,30 ccm. Das gesamte Lösungsvolumen betrug also 55,6 ccm. Daraus berechnet sich die Anfangskonzentration des Chlorwasserstoffes zu 0,1667 Mol/l, die des Esters zu 0,1848 Mol/l.

Die Versuchsergebnisse befinden sich in nachstehender Tabelle.

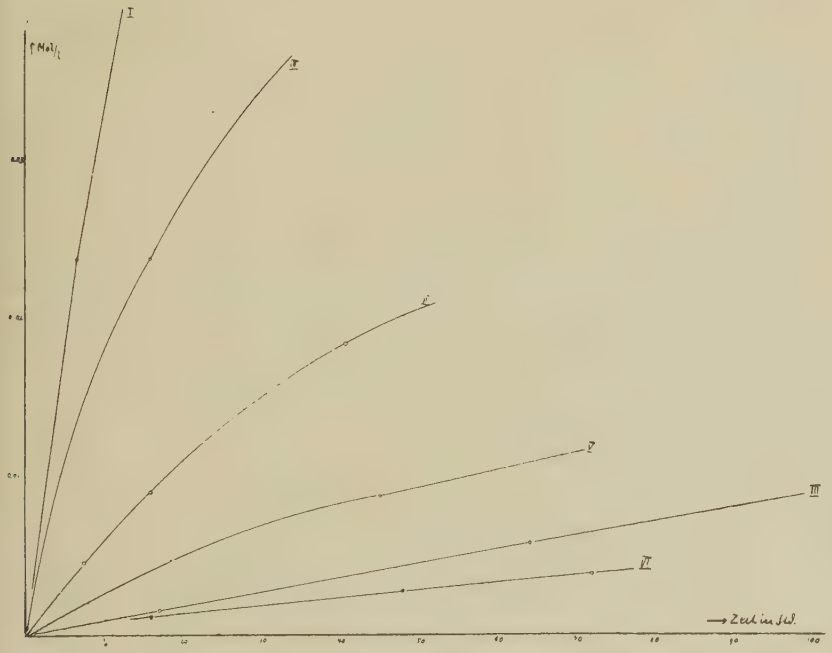
t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K″	K‴
7,5	57,80	37,66	0,0628	0,423	—
39,5	26,15	71,80	0,1196	0,315	92,96
64,5	19,60	78,86	0,1315	0,266	89,49

Spaltung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 0,12515 Mol/l. (Kurve I, Seite 25).

53,3 ccm Chlorwasserstofflösung entsprachen direkt titriert 74,12 ccm 0,1—n . NaOH. Nach dem Einfüllen dieser Lösung in die Bombe entsprach der Salzsäuregehalt nur noch 68,62 ccm 0,1—n . NaOH. Bei einem Molverhältnis von Ester : Chlorwasserstoff wie 1 : 1 entspricht dies 1,9565 g

Ester. Diese Menge wurde in die Bomben eingewogen und 53,3 ccm obiger Lösung zugegeben. Die Volumzunahme durch den festen Ester beträgt 1,53 ccm. Damit berechnet sich die Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff zu 0,12515 Mol/l.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K
6,5	55,65	18,90	0,02365	K" : 0,2865 K"' : 2,556 K"" : 22,87
16	41,50	39,52	0,04946	K" : 0,3263 K"' : 3,460 K"" : 37,42
40	23,85	65,23	0,08163	K" : 0,3747 K"' : 5,801 K"" : 96,87



Spaltung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 0,061064 Mol/l. (Kurve II Seite 25).

53,3 ccm Benzollösung entsprachen direkt titriert 34,30 ccm 0,1—n.

NaOH. Ein Versuch zur Bestimmung des Verlustes an Chlorwasserstoff beim Einfüllen der Lösung in die Bomben ergab einen Verbrauch von 33,00 ccm 0,1—n . NaOH. Bei gleicher Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff entsprechen 33,0 ccm 0,1—n . NaOH 0,9409 g Ester. Diese Menge wurde in die Bomben eingewogen. Die Volumzunahme durch den Ester beträgt 0,74 ccm. Die Anfangskonzentration berechnet sich also zu 0,061064 Mol/l. Die Versuchsergebnisse befinden sich in nachst. Tabelle.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K
6	30,50	7,57	0,004623	K" : 0,2235 K"' : 2,540 K"" : 65,0
7,5	30,50	7,57	0,004623	K" : 0,1788 K"' : 3,536 K"" : 52,0
16	28,10	14,84	0,009062	K" : 0,1783 K"' : 3,175 K"" : 70,6
40,5	23,00	30,30	0,01850	K" : 0,1757 K"' : 3,504 K"" : 70,6

Spaltung bei der Konzentration von Ester und Chlorwasserstoff = 0,029823 Mol/l. (Kurve III, Seite 25).

53,3 ccm der Chlorwasserstofflösung wurden in eine Röhre eingefüllt und dann der Salzsäuregehalt bestimmt. Der Verbrauch an 0,1—n . NaOH betrug 16,00 ccm. Dieser Betrag entspricht bei einem Molverhältnis von Ester : Chlorwasserstoff = 1 : 1 0,4562 g Ester. Diese Menge wurde in die Röhren eingewogen. Die Volumvergrößerung durch den Ester beträgt hier 0,35 ccm, die Anfangskonzentration von Ester und Chlorwasserstoff also 0,029823 Mol/l.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K
17	15,10	5,62	0,001676	K" : 0,1174 K"' : 4,054 K"" : 140,0
64	12,80	20,0	0,005965	K" : 0,1309 K"' : 4,940 K"" : 187,1
120	9,60	40,0	0,01193	K" : 0,1867 K"' : 8,327 K"" : 380,0

In den folgenden Versuchen wurde die Konzentration des Esters gegenüber der des Chlorwasserstoffs verdoppelt und umgekehrt.

Spaltung bei der Konzentration von Chlorwasserstoff = 0,043094 Mol/l, Ester = 0,086188 Mol/l. (Kurve IV Seite 25).

53,3 ccm der in die Bombe eingefüllten Chlorwasserstofflösung entsprachen 23,40 ccm 0,1—n. NaOH. Bei einem Molverhältnis von Ester : Chlorwasserstoff wie 2 : 1 entspricht dies 1,3344 g Ester pro Bombe. Die Volumzunahme durch den Ester beträgt 1 ccm. Daraus berechnet sich die Anfangskonzentration für Chlorwasserstoff zu 0,043094 Mol/l, für den Ester zu 0,086188 Mol/l. Die Versuchsergebnisse befinden sich in nachstehender Tabelle.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K″	K″″
16,25	10,45	55,3	0,02385	0,337	356,0
18,5	10,35	55,8	0,02403	0,389	323,9
[41	1,55	93,3	0,04024	1,180	3158,0]

Spaltung bei der Konzentration von Chlorwasserstoff = 0,028056 Mol/l, Ester = 0,056111 Mol/l. (Kurve V Seite 25).

Der Verbrauch an 0,1—n. NaOH für 53,3 ccm der in die Bombe eingefüllten Chlorwasserstofflösung betrug 1) 15,05 ccm, 2) 15,15 ccm. Werden auf 1 Mol Chlorwasserstoff 2 Mol Ester angewandt, so entsprechen 15,15 ccm 0.1—n. NaOH 0,8639 g Ester pro Bombe. Die Volumzunahme durch den Ester beträgt 0,67 ccm. Daraus berechnet sich die Anfangskonzentration für den Ester zu 0,056111 Mol/l, für den Chlorwasserstoff zu 0,028056 Mol/l.

t in Std.	Verbrauch an 0.1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K″
18,5	12,55	17,16	0,004815	0,189
45	10,35	31,68	0,008889	0,165

Spaltung bei der Konzentration von Ester 0,016885 Mol/l, Chlorwasserstoff = 0,033771 Mol/l. (Kurve VI, Seite 25).

53,3 ccm der in die Bombe eingefüllten Chlorwasserstofflösung entsprachen 18,00 ccm 0,1—n. NaOH. Bei einem Verhältnis von Ester : Chlorwasserstoff = 1 : 2 entspricht dies 0,2566 g Ester pro Bombe. Die geringe Volumzunahme der Lösung durch den Ester wurde bei der Berechnung der Versuche nicht berücksichtigt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

t in Std.	Verbrauch an 0,1-n · NaOH in ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol/l	K''	K''''
16	17,30	3,9	0,001317	0,153	296,8
48	16,5	8,3	0,002803	0,117	234,5
72	15,9	11,6	0,003939	0,116	254,7

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Aethyl-phenyl-carbinol.

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$

Der Alkohol wurde nach Grignard gewonnen[3]). Wir verwendeten bei unseren Alkoholsynthesen durchweg 1,5 Mol Grignardreagens auf ein Mol Aldehyd und führten außerdem die ganze Operation bis zum Zersetzen der Grignardadditionsverbindung im trockenen Stickstoffstrom aus. Zur Bereitung der Grignardlösung benutzten wir das von Merck unter dem Namen Feuerwerksmagnesium bezogene Magnesium, da wir damit durchweg bessere Ausbeuten erzielen konnten als mit gewöhnlichem Magnesium.

Eine Grignardlösung, bereitet aus 23 g Magnesium, 100 g Aethylbromid und insgesamt 450 ccm absolutem Aether wird in einer Kältemischung stark gekühlt. Dazu wird eine ebenfalls gekühlte Lösung von 63 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 100 ccm absolutem Aether unter stetiger Kühlung und Schütteln des Kolbens langsam hinzugetropft. Kühlung und Schütteln ist unbedingt erforderlich, da andernfalls bei der Reaktion Benzylalkohol entstehen kann[4]), der bei der späteren Veresterung mit p-Nitrobenzoylchlorid sehr hinderlich ist infolge der Bildung einer Molekülverbindung der Ester beider Alkohole[5]).

Nach der Zugabe des Aldehyds bleibt das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und wird dann in der Kälte zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die abgehobene Aetherlösung wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Der Alkohol siedet unter 16—17 mm Druck bei 108—110°. Die Ausbeute beträgt 75 g = 93% der Theorie.

Darstellung von Aethyl-vinyl-carbinol[6]).

$C_2H_5 \cdot CHOH \cdot CH = CH_2$

Die Darstellung dieses Alkohols geschah ebenfalls nach Grignard analog der oben beschriebenen Synthese des Phenyl-äthyl-carbinols. Das zur Synthese verwendete Acrolein wurde fertig bezogen und direkt verwendet.

[3]) V. Grignard, C. **1901** II, 632.
[4]) J. Meisenheimer, A. **442**, 180 (1925).
[5]) J. Meisenheimer, A. **475**, 177 (1929).
[6]) E. P. Kohler, Am. Soc. **38**, 525.

Die bei 110—120° unter gewöhnlichem Druck übergehende Fraktion wird erneut mit Kaliumkarbonat getrocknet und nochmals einer Destillation unterworfen. Der Siedepunkt des Alkohols liegt bei 114°. Die Ausbeute beträgt 50—55% der Theorie.

Darstellung von Phenyl-äthyl-chlormethan[7]).

$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_2H_5$

In 33 g Phenyl-äthyl-carbinol wird mittels einer Kapillare bei 0° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit tritt eine Trübung der Lösung auf, die rasch zunimmt. Bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff scheidet sich etwa 1 ccm Wasser ab. Nachdem die Lösung vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, wird das Gefäß gut verschlossen und drei Stunden bei Zimmertemperatur zur Seite gestellt. Die Lösung wird dann im Schütteltrichter in etwas Aether aufgenommen und das Wasser abgelassen. Der Chlorwasserstoff wird durch kurzes Ausschütteln mit Eiswasser entfernt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat wird der Aether abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbad einer Vakuumdestillation unterworfen. Das stechend riechende Chlorid siedet unter 15—16 mm Druck bei 89—91°. Im Kölbchen verbleibt ein geringer, auf dem Wasserbad undestillierbarer Rückstand. Eine Zersetzung des Chlorides beim Destillieren tritt nicht ein. Die Ausbeute beträgt 30 g = 81% der Theorie.

Darstellung von p-Nitrobenzoylchlorid[8]).

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$

Das Säurechlorid wurde durch Erhitzen von reiner, trockener p-Nitrobenzoesäure mit Thionylchlorid hergestellt. Durch Vakuumdestillation konnte das p-Nitrobenzoylchlorid rein gewonnen werden. Das unter 12 mm bei 142° siedende Produkt erstarrt sehr leicht und hat den Schmelzpunkt des reinen Säurechlorides von 75°. Dieses Produkt wurde ohne vorheriges Umlösen zu den Veresterungen verwendet. Das bei den Spaltungsversuchen zugesetzte Säurechlorid wurde vorher unter Luftabschluß aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst.

Darstellung des p-Nitrobenzoates des Aethyl-phenyl-carbinols.

$C_6H_5 \cdot (C_2H_5) \cdot CH \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

Die Veresterung wurde in Pyridin als Verdünnungsmittel ausgeführt, das vorher über Aetzkali frisch destilliert wurde. Alkohol und p-Nitrobenzoylchlorid werden in molekularen Mengen im Erlenmeyer zusammen gegeben. Unter Eiskühlung und Rühren mit einem Glasstab läßt man dann doppelt so viel Gramm Pyridin wie angewandtes Säurechlorid zutropfen. Dabei scheidet sich unter Erwärmen ein dicker Brei ab. Die Mischung bleibt 25 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wird dann in eis-

[7]) J. Meisenheimer, A. **442**, 197 (1925).
[8]) H. Meyer, M. **22**, 426; J. Meisenheimer, A. **475**, 170 (1929).

kalte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und ausgeäthert. Zur Entfernung des nicht umgesetzten Säurechlorides wird die ätherische Lösung mehrmals mit ca. 1—n. Sodalösung ausgeschüttelt. Dabei ist das schon auf S. 13 Gesagte zu beachten, um eine Anhydridbildung möglichst zu vermeiden. Die ätherische Lösung wird dann mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Aether abdestilliert.

Um entstandenes Aethyl-phenyl-chlormethan und den nicht umgesetzten Alkohol von dem Ester zu trennen, wird der ölige, gelbgefärbte Rückstand im Vakuum auf ca. 120° erhitzt. Bei 88° gehen unter 14 mm Druck einige Tropfen Chlorid, bei 105° einige Tropfen Alkohol über. Der Ester ist in Alkohol leicht löslich und wird aus etwa der doppelten Menge absolutem Alkohol zweimal umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°.

Darstellung des p-Nitrobenzoates des Aethyl-vinyl-carbinols.

$$CH_2 = CH \cdot (C_2H_5) \cdot CH \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

Dieser Ester wurde auf dieselbe Art wie das p-Nitrobenzoat des Phenyl-äthyl-carbinols hergestellt.

Das entstandene Chlorid und der nicht umgesetzte Alkohol gehen beim Erhitzen im Vakuum gasförmig in die Pumpe. Auch dieser Ester ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich und wird aus etwa der doppelten Menge absolutem Alkohol zweimal umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°.

Ausführung der Spaltungsversuche.

Zur Herstellung der ätherischen Salzsäure wurde der entwickelte Chlorwasserstoff zunächst mittels dreier Vorlagen mit konzentrierter Schwefelsäure und einem mit Chlorcalcium gefüllten Trockenturm getrocknet und hierauf unter Feuchtigkeitsausschluß in über Natrium getrockneten Aether eingeleitet, der mit Eiswasser gekühlt wurde.

Zu den einzelnen Versuchen wurde jeweils frisch hergestellte ätherische Chlorwasserstofflösung benutzt, da dieselbe sehr stark Wasser anzieht. Der Titer der Lösung wurde durch Titration mit 0,1—n. Natronlauge ermittelt:

Zu ca. 60 ccm Leitfähigkeitswasser läßt man unter stetigem Schütteln des Kolbens 5 oder 10 ccm der ätherischen Salzsäure langsam aus der Pipette hinzufließen und titriert hierauf mit 0,1—n. Natronlauge gegen Phenolphtalein als Indikator.

Unsere sämtlichen Titrationen wurden mit Leitfähigkeitswasser ausgeführt, da sich zeigte, daß zu 100 ccm destilliertem Wasser ca. 0,5 ccm 0,1—n. Natronlauge verbraucht wurden, bis bei Phenolphtalein als Indikator der Umschlag erfolgte.

Der zeitliche Verlauf des Umsatzes bei der Spaltung der beiden Ester wurde durch Titration des nicht umgesetzten Chlorwasserstoffs mit 0,1—n. Natronlauge verfolgt. Die Salzsäure läßt sich auf folgende Weise neben der neu hinzu kommenden p-Nitrobenzoesäure bestimmen:

0,500 g p-Nitrobenzoesäure wurden in Aether gelöst, die Lösung im Schütteltrichter mit 50 ccm Leitfähigkeitswasser versetzt und dann 5,0 ccm genau 1,0—n. ätherische Salzsäure zugegeben. Nach dreimaligem Ausschütteln der ätherischen Lösung mit je 50 ccm Leitfähigkeitswasser wurden die vereinigten Wasserauszüge mit 0,5—n. Natronlauge gegen Phenolphtalein titriert. Der Verbrauch an Lauge betrug bei zwei Versuchen 1) 10,20 ccm, 2) 10,14 ccm anstatt 10,00 ccm. Zur Bestimmung der p-Nitrobenzoesäure wurde die ätherische Lösung auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Leitfähigkeitswasser versetzt und unter Schütteln titriert. Die eingewogenen 0,500 g Säure entsprachen 5,90 ccm 0,5—n. Natronlauge. Der Verbrauch an 0,5—n. Lauge bei obigen zwei Versuchen betrug 1) 5,79 ccm, 2) 5,79 ccm anstatt 5,90 ccm.

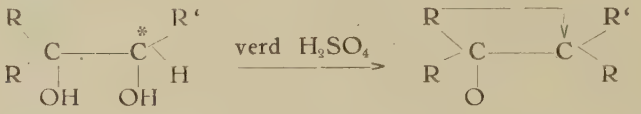
Wurden jedoch die vereinigten Wasserauszüge vor der Titration nochmals mit wenig Aether ausgeschüttelt, so konnten die Fehler gänzlich ausgeglichen werden.

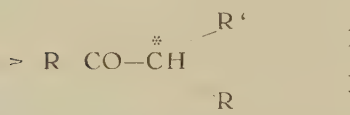
Als Einschmelzröhren verwendeten wir gewöhnliche, starkwandige Glasröhren von 0,9 cm innerer Weite (sogenannte Wasserstandsröhren). An ein ca. 18 cm langes Stück einer derartigen Röhre werden beiderseits zwei kleine, engere Röhren angeschmolzen, in deren innere Weite noch das Pipettenabflußrohr einfügbar ist. Bei richtigem Abschmelzen der offenen Enden halten die Röhren dem Druck gut stand. In das an einem Ende abgeschmolzene Rohr werden 10 ccm der betreffenden Lösung einpipettiert und dann mit einem kurzen Stück Gummischlauch ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt. Darauf wird die Röhre in eine Kältemischung gestellt und kurz unterhalb des Schlauches abgeschmolzen. Die Bombe wird in einen Stahlmantel gebracht, dieser mit einem Kork lose bedeckt, um eine gleichmäßige Temperatur zu behalten und hierauf in die siedende Wasserbadkanone eingestellt. Die Temperatur des Wasserbades betrug 99,2°. Nach Ablauf der Versuchszeit wird der Stahlmantel unter fließendem Wasser rasch abgekühlt und die vorsichtig herausgenommene Röhre wieder in eine Kältemischung eingestellt. Darauf wird vorsichtig eine Spitze der Röhre abgeschnitten und das offene Ansatzrohr in einen kleinen Schütteltrichter eingeführt, in dem sich ca. 50 ccm Leitfähigkeitswasser befinden. Das Ansatzrohr soll dabei möglichst in das Wasser eintauchen. Nachdem auch das andere Ende des Ansatzes abgeschnitten ist, wird dieser mit einer mit Aether gefüllten Spritzflasche verbunden und der Inhalt der Röhre vollständig in den Schütteltrichter gespült. Zum Schluß wird die Röhre noch mit wenig Wasser nachgewaschen. Die Bestimmung des Chlorwasserstoffes erfolgt dann auf die schon beschriebene Art. Die Bomben zeigten beim Oeffnen niemals Druck.

II. Zur Kenntnis der Verschiebung in der Allylgruppe.

Theoretischer Teil.

Mc. Kenzie und seine Mitarbeiter[9]) haben gezeigt, daß bei der Semi-Pinakolinumlagerung optisch aktiver Glykole die optische Aktivität erhalten bleibt:

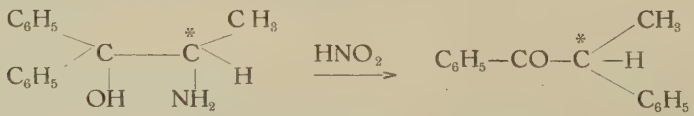




$R = C_6H_5 \cdot CH_2 -$

$R' = C_{10}H_7 -$

Dieselbe Erscheinung wurde auch bei der Elimination der Aminogruppe aus tertiären Aminoalkoholen, die ebenfalls unter Umlagerung verläuft, beobachtet. So geht z. B. der l-ß-Amino-α, α-diphenyl-n-propylalkohol[10]) bei der Behandlung mit salpetriger Säure in das d-Phenyl-methyl-acetophenon über. Es findet also keine Racemisation statt:



Im Anschluß an diese Versuche interessierte die Frage, ob nicht auch die Allylverschiebung so verlaufen kann, daß das umgelagerte Produkt noch optische Aktivität besitzt.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für diese Versuche schien uns der α-Phenyl-γ-methyl-allylalkohol zu sein, der sich aller Voraussicht nach mit Chlorwasserstoff in das Chlorid des Methyl-styryl-carbinols überführen lassen sollte:

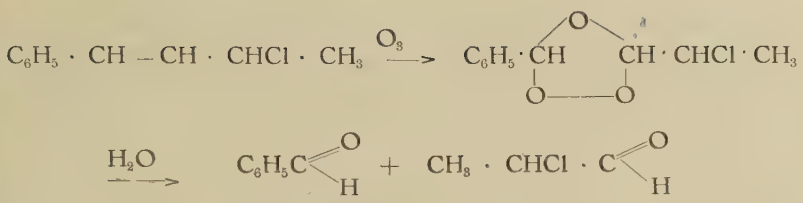
$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH - CH \cdot CH_3 \xrightarrow{HCl} C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHCl \cdot CH_3$$

Um die Reaktion zu studieren, wurde natürlich zunächst mit dem inaktiven Alkohol gearbeitet. Die Behandlung mit Chlorwasserstoff lieferte glatt das erwartete Chlorid. Daß dabei tatsächlich eine Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden hatte, konnte durch Aufspaltung des Chlorides mit Ozon wahrscheinlich gemacht werden.

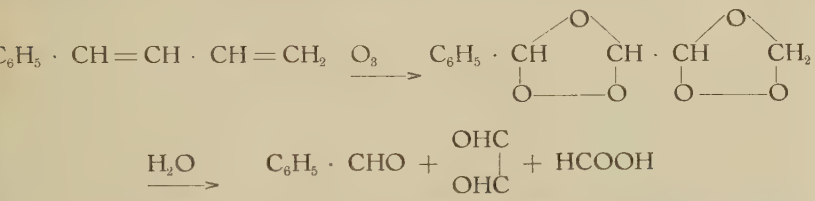
---

[9]) B. **60**, 220 (1927).

[10]) B. **62**, 272 (1929); J. Chem. Soc. **128**, 779 (1926).



Als wesentliches Spaltstück wurde Benzoesäure bzw. Benzaldehyd erhalten. Das andere zu erwartende Spaltstück, der α-Chlorpropionaldehyd, konnte nicht in reinem Zustand gewonnen werden. Es ließ sich nur ein stark chlorhaltiges 2,4-Dinitrophenylhydrazon isolieren, das aber vom beigemengten Hydrazon des Benzaldehyds nicht getrennt werden konnte. Außerdem wurde noch wenig Glyoxal und Ameisensäure gefunden als Spaltprodukte des Phenylbutadiens, das bei der Destillation des Chlorides in geringem Maße entstanden war:



Die bei der Destillation des Chlorides eintretende Zersetzung in Phenylbutadien kann nach Versuchen von E. Muskat und Margarete Herrmann[11]) vermieden werden, wenn vor der Destillation jede Spur freier Säure ausgewaschen wird. Diese Arbeit wurde uns jedoch erst später bekannt. Bei der Ueberführung des optisch aktiven Methyl-styryl-carbinols in das Chlorid konnten wir auf Grund der Chlorbestimmungen ein reines Produkt gewinnen.

Da die Aufspaltung mit Ozon keinen einwandfreien Beweis für die Konstitution des entstandenen Chlorides geliefert hatte, wurde nun anders verfahren. Wir stellten aus dem Methyl-styryl-carbinol durch Behandlung mit Chlorwasserstoff dessen Chlorid her. Dabei war ein glatter Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Chlor ohne Verschiebung der Doppelbindung zu erwarten, denn es ist noch nie beobachtet worden, daß bei Carbinolen, die eine Phenylgruppe am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom besitzen, bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff eine Umlagerung nach der Phenylgruppe hin erfolgt. Es konnte daher mit Sicherheit angenommen werden, daß das aus dem Methyl-styryl-carbinol hergestellte Chlorid der Formel: $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHCl \cdot CH_3$ entsprach. Nun erwiesen sich die Siedepunkte der beiden Chloride als identisch. Dies beweist, daß beim α-Phenyl-γ-methylallylalkohol der Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Chlor unter

[11]) Am. Chem. Soc. **53**, 252 (1931).

Wanderung der Doppelbindung erfolgt. Wäre die Doppelbindung nicht verschoben worden, so hätte sich ein erheblicher Unterschied in den Siedepunkten ergeben müssen. So siedet z. B. das Chlorid des Aethylvinylcarbinols $C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CH = CH_2$ um ca. 17° niedriger als das Chlorid des isomeren Penten (2) —ols (1): $C_2H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2OH$.

Bei der Behandlung des α-Phenyl-γ-methylallylalkohols mit Chlorwasserstoff wurde anfänglich so verfahren, daß nach der Sättigung des Alkohols, bzw. seiner ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas dieses kurz darauf aus der Lösung durch Auswaschen mit Wasser wieder entfernt wurde. Wir konnten indessen auf diese Weise nur ein sehr unscharf siedendes Chlorid erhalten. Da nun bekannt ist, daß ungesättigte Carbinole sich durch alkalische Mittel leicht in die entsprechenden Ketone überführen lassen, vermuteten wir, daß bei der Behandlung unserer Carbinole mit Chlorwasserstoff eine vielleicht ähnliche Ketonbildung erfolgte. Das Vinylphenylcarbinol läßt sich z. B. mit alkoholischem Kali in das Aethylphenylketon überführen[12]:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH — CH_2 \xrightarrow{\text{alkohol. Kali}} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

Daß unsere Annahme zu Recht bestand, zeigte die Reaktion des Chlorides mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Es wurde ein rotes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 120° erhalten. Aus dem auf dieselbe Art dargestellten Chlorid des Methyl-styrylcarbinols konnte dagegen ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 186° gewonnen werden. Wir glauben, daß es sich bei diesen Reaktionen um die Ketone

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

und

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

handelt, die bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff entstanden sind. Auch die Siedepunkte dieser Ketone liegen nahe bei denen des Chlorides. Eine genauere Untersuchung wurde nicht durchgeführt.

In einer noch unveröffentlichten Arbeit von J. Meisenheimer und G. Kamay wurden Versuche über die Spaltbarkeit des Aetyl-vinyl-carbinols: $C_2H_5 \cdot CHOH \cdot CH = CH_2$ in die optisch aktiven Komponenten angestellt. Der Alkohol wurde durch Veresterung mit Phtalsäureanhydrid in den sauren Phtalsäureester übergeführt. Aus diesem konnte leicht das linksdrehende Brucinsalz hergestellt werden. Die Zerlegung dieses Salzes in die aktive Estersäure und die Verseifung derselben lieferte den optisch aktiven Alkohol.

Auf dieselbe Weise versuchten wir zunächst die Spaltung des Methylstyrylcarbinols, das sich gegenüber dem α-Phenyl-γ-methylallylalkohol durch größere Beständigkeit auszeichnet. Diese Spaltung bereitete keine Schwierigkeiten. Das erhaltene linksdrehende Brucinsalz besaß ein spezifisches Drehvermögen von $[\alpha]_D = -23{,}4°$. Durch Zerlegung des Salzes konnte die aktive Estersäure gewonnen werden; die Verseifung lieferte den

[12]) Tiffeneau, Bl. [4] 1, 1209 (1907).

optisch aktiven Alkohol, dessen spezifisches Drehvermögen in absolutem Alkohol $[\alpha]_D = -17{,}7^0$ betrug.

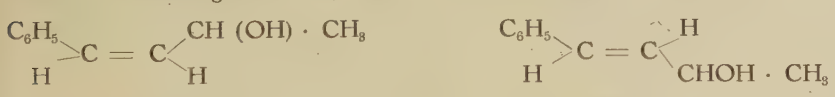
Bei der Veresterung des α-Phenyl-γ-methylallylalkohols mit Phtalsäureanhydrid wurde festgestellt, daß dabei Umlagerung in den sauren Phtalsäureester des Methylstyrylcarbinols eintritt. Der erhaltene Ester hatte denselben Schmelzpunkt von 95° wie der Ester des Methylstyrylcarbinols. Die Mischprobe ergab keine Depression des Schmelzpunktes. Ebenso erwiesen sich die Brucinsalze nach ihrem Drehvermögen ($[\alpha]_D = -23{,}4^0$) und Schmelzpunkt (122°) als identisch.

Die Umlagerung verläuft jedoch nicht glatt. Es konnte nur eine Ausbeute von 40—45% erreicht werden, während die Veresterung des Methylstyrylcarbinols eine Ausbeute von 83% ergab. Die geringe Ausbeute der Estersäure läßt sich durch Zersetzung derselben in Phenylbutadien und Phtalsäure erklären:

Manche Präparate erwiesen sich als sehr unbeständig. Schon beim Kochen einer Benzollösung der Estersäure trat dann Phtalsäureabspaltung ein. Aus den Rückständen bei der Veresterung konnte wenig einer bei 68° schmelzenden farblosen Substanz isoliert werden, die jedoch nicht näher identifiziert wurde. Auch der Verlauf der Umlagerung wurde nicht näher untersucht.

Das linksdrehende Methylstyrylcarbinol ist ebenso wie der inaktive Alkohol fest, der Schmelzpunkt liegt bei 58—59°. Es zerlief nach mehrtägigem Stehen zu einem farblosen Oel unter beträchtlicher Erhöhung seines Drehvermögens ($[\alpha]_D = -33{,}4^0$).

Diese Erscheinung kann nur als cis-trans-Umlagerung gedeutet werden. Der nur in nicht optisch reiner Form erhaltene rechtsdrehende Alkohol zerlief ebenfalls zu einem farblosen Oel, wobei eine Erhöhung des spezifischen Drehvermögens von + 1,75° auf + 10,16° eintrat.



cis trans

Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch Versuche von E. Muskat und M. Herrman[13]), die die cis- und trans-Isomeren des inaktiven Methylstyrylcarbinols isolieren konnten. In absolut alkoholischer Lösung blieb die Drehung indessen konstant.

Durch Behandlung des optisch aktiven Methylstyrylcarbinols mit Chlorwasserstoff trat unter Chloridbildung vollständige Racemisation ein. Dieses

[13]) Am. Chem. Soc. **53**, 252 (1931).

Resultat war sehr überraschend, da z. B. die optische Aktivität bei der Behandlung des Phenylmethylcarbinols mit Thionylchlorid erhalten bleibt[14]).

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3 \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$$

Dadurch, daß die Racemisation schon bei der einfachen Chloridbildung ohne Allylverschiebung eintrat und außerdem bei der Veresterung des α-Phenyl-γ-methylallylalkohols mit Phtalsäureanhydrid eine Umlagerung erfolgte, konnte die eingangs aufgeworfene Frage über die Erhaltung der optischen Aktivität bei der Allylverschiebung nicht gelöst werden. Unser Ausgangsmaterial hatte sich als unzweckmäßig erwiesen. Zum Studium der Reaktion müßte bei anders substituierten Körpern zunächst untersucht werden, ob die Lage der Doppelbindung oder die Art der Substituenten die Racemisierung bei der Chloridbildung bewirkt.

Es ist natürlich auch möglich, daß das erhaltene Chlorid überhaupt kein Drehvermögen, d. h. das Drehvermögen 0^0 besitzt. Dies könnte durch Verseifung des Chlorides untersucht werden, wobei wieder der ursprüngliche optisch aktive Alkohol erhalten werden müßte. Eine solche Verseifung begegnet jedoch, wie J. Meisenheimer und J. Link[15]) gezeigt haben, mancherlei Schwierigkeiten. Es wurde deshalb vorläufig davon Abstand genommen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des α-Phenyl-γ-methylallylalkohols[16]).

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH = CH \cdot CH_3$$

Den Crotonaldehyd, der zur Synthese obigen Alkohols gebraucht wurde, stellten wir anfänglich nach einer Vorschrift von Grignard und Reif[17]) her. Dabei konnten wir indessen zunächst nur eine Ausbeute von 35% anstatt der angegebenen 48—50% erreichen. Werden die angegebenen Temperaturen und ebenso die Natriumsulfitmenge streng eingehalten, so schreitet die Kondensation offenbar zu weit fort und beim nachfolgenden Zersetzen des Aldols durch Destillation bleibt dann viel undestillierbarer Rückstand zurück. Wenn wir dagegen die Temperaturen durchweg um 3^0 niedriger hielten und etwas weniger Natriumsulfit verwendeten, konnte eine Ausbeute von 50% erreicht werden.

In einen 2 Liter Rundkolben bringt man je 200 g stark abgekühlten Aether und Acetaldehyd. Darauf wird der Kolben mit einem Korkstopfen verschlossen, der einen luftdicht abschließenden mechanischen Rührer, einen Rückflußkühler und ein bis auf den Boden reichendes Thermometer trägt. Der Kühler wird mit vorgekühltem Wasser gespeist. Durch den Kühler

14) H. Kenyon, H. Philipps und H. Taylor, **C. 1931, 2674 (1931).**
15) A. **479, 211 (1930).**
16) Harold Burton, **C. 1929, 2643.**
17) **Bl. [4] 1. 114 (1907).**

fügt man in Portionen von 10—15 ccm 70 ccm einer kalten gesättigten Natriumsulfitlösung hinzu. Der Kolbeninhalt wird ohne Unterbrechung dauernd stark gerührt. Die Temperatur soll + 5° nicht übersteigen. Die Natriumsulfitlösung wird innerhalb 20 Minuten zugegeben. Gegen Ende der Zugabe fällt teilweise festes Natriumsulfit aus. Nach beendeter Zugabe wird der Kolbeninhalt ohne äußere Kühlung weiter gerührt. Man läßt dabei die Temperatur auf 20—23° ansteigen. Das ausgeschiedene Natriumsulfit löst sich fast plötzlich wieder auf. Man hält die Temperatur nun unter dauerndem Rühren 5—10 Minuten lang bei 25°. Hierauf fügt man nochmals 10 ccm der Kondensationslösung zu und läßt die Temperatur auf 30° ansteigen. Sobald die wäßrige Lösung eine leicht gelbe Farbe annimmt, ist die Reaktion beendet. Die wäßrige Lösung wird sofort im Scheidetrichter von der ätherischen Schicht abgetrennt und dann nochmals mit Aether durchschüttelt. Nach dem Waschen mit einer geringen Menge gesättigter Natriumbikarbonatlösung wird die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Der Aether wird dann auf dem Wasserbad bis zu 60° abdestilliert.

Der beinahe farblose Rückstand wird mit einer kleinen Kolonne destilliert. Nach einem Vorlauf beginnt der Zerfall des Aldols, wenn das Thermometer auf 84—85° gestiegen ist. Das Destillat besteht aus einem Gemisch von Crotonaldehyd und Wasser. Der Zerfall des Aldols soll sehr langsam vor sich gehen, da sonst Polymerisation stattfindet. Er soll ungefähr drei Stunden dauern.. Das Destillationsprodukt wird mit Calciumchlorid gesättigt, die wäßrige Schicht abgehoben und der Crotonaldehyd erneut mit Calciumchlorid getrocknet.

Siedepunkt: 102°. Ausbeute 50%

Der Aldehyd ist gut haltbar, besonders nachdem er zwecks Stabilisation mit einer Spur Hydrochinon versetzt ist. Späterhin wurde uns Crotonaldehyd von der I. G. zur Verfügung gestellt, für welche Ueberlassung wir zu besonderem Dank verpflichtet sind.

Der α-Phenyl-γ-methylallylalkohol wurde von uns nach Grignard hergestellt. Die besten Resultate erhielten wir nach folgender Darstellungsweise. Die ganze folgende Operation einschließlich dem Zersetzen der Grignardadditionsverbindung muß im trockenen Stickstoffstrom ausgeführt werden.

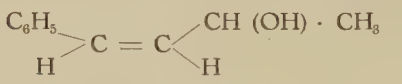
Eine Grignardlösung, bereitet aus 18 g Feuerwerksmagnesium, unter 20 g Brombenzol und 270 ccm absolutem Aether wird in einer Kältemischung stark gekühlt. Zu dieser Lösung läßt man aus einem Tropftrichter unter dauernder Kühlung und stetigem Schütteln 39 g Crotonaldehyd, gelöst in 100 ccm absolutem Aether, langsam hinzutropfen. Das Gemisch bleibt 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird dann unter Eiskühlung zuerst mit Eiswasser, hierauf mit einer konzentrierten kalten Chlorammoniumlösung zersetzt. Da das Gemisch stark alkalisch wird und das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd dann schwer in Lösung geht, wird etwas verdünnte Salzsäure zugegeben, jedoch nur so viel, daß die Lösung

noch alkalisch bleibt. Nach dem Abheben der ätherischen Schicht wird die wäßrige Lösung nochmals ausgeäthert, die vereinigten Aetherlösungen mit ca. 1 -n. Natronlauge gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibende Carbinol wird mit 1,5 g gepulvertem kristallisiertem Schwefel versetzt und im Hochvakuum destilliert. Der Siedepunkt beträgt 94—96°, die Ausbeute 65—68%. Der Rest verbleibt als dunkler, zähflüssiger Rückstand im Kolben. Aus den Destillationsrückständen kristallisierten nach längerem Stehen farblose nadelförmige Kristalle aus, die nicht näher untersucht wurden.

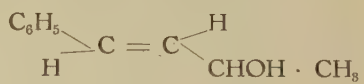
Ein Zusatz von 1—2% kristallisiertem Schwefel vor der Destillation scheint die leichte Wasserabspaltung bzw. Polymerisation des Carbinols zurückzudrängen[18]).

Das nach der Destillation vollkommen klare Carbinol schied nach mehrtägigem Stehen selbst über Schwefel Wasser ab. Auch eingeschmolzen war es nicht haltbar. Wurde die Grignardadditionsverbindung nicht mit Chlorammonium, sondern mit verdünnter Säure zersetzt, so waren die Ausbeuten durchweg schlechter und schwankten zwischen 35—55%. Auch machte die Destillation dann Schwierigkeiten. Das Destillat war öfters mit Wasser durchsetzt und hatte einen unscharfen Siedepunkt (innerhalb 10°). Im Kolben verblieb viel dunkler zähflüssiger Rückstand. Bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum (11 mm) war das Destillat dauernd mit Wasser durchsetzt. Es wurde versucht schon bei der Darstellung des Carbinols durch Schwefelzusatz zum Aldehyd die Ausbeute zu verbessern, es konnte aber auch nur eine Ausbeute von 47% erreicht werden.

E. Muskat und Marg. Herrman[19]) machten dieselben Beobachtungen am Methylstyrylcarbinol und konnten dabei die beiden cis-, trans-Isomeren erhalten. Sie fanden, daß wenn das Carbinol vor der Destillation eine geringe Spur freier Säure enthält, immer Wasserabspaltung während der Destillation eintritt und vorwiegend das Cis-Carbinol gebildet wird:



cis



trans

Diese Beobachtung steht in Uebereinstimmung mit unseren Erfahrungen bei der Darstellung des α-Phenyl-γ-methylallylalkohols. Sie gelang am besten, wenn bei der Zersetzung der Grignardadditionsverbindung Anwendung von Säure vermieden wurde.

Darstellung des Methylstyryl-Carbinols.

$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHOH \cdot CH_3$

Der Alkohol wurde ebenfalls nach Grignard hergestellt. Um die Autoxy-

[18]) C. **1930,** II 3080.

[19]) Am. Chem. Soc. **53, 252** (1931).

dation der Grignardlösung zu verhindern, muß die ganze Operation im trockenen Stickstoffstrom durchgeführt werden.

Ein 2 Liter Rundkolben, in dem sich 20 g Magnesium und 300 ccm absoluter Aether befinden, wird mit einem Kork verschlossen, der einen Rückflußkühler, Einleitungsrohr für Stickstoff und noch ein weiteres bis zum Magnesium reichendes Einleitungsröhrchen trägt. Dieses ist mit einem gewöhnlichen Destillierkölbchen verbunden, in dem sich 100 g Methylbromid befinden. Dieses wird gasförmig in das Magnesiumäthergemisch eingeleitet, in dem je nach Bedarf das Kölbchen mit der Hand angewärmt wird. Da die Reaktion etwas schwer in Gang kommt, wird sie mit wenig Jod und Methyljodid eingeleitet. Das Methylbromid wird in dem Maße verdampft, daß das Gemisch eben im Sieden bleibt. Es ist zweckmäßig, nach beendeter Zugabe noch auf dem Wasserbad zu erwärmen. Das Magnesium kann auf diese Weise vollständig in Lösung gebracht werden.

Die so erhaltene Grignardlösung wird in einer Eiskochsalzkältemischung tief gekühlt und unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 90 g Zimmtaldehyd in 200 ccm absolutem Aether langsam hinzugetropft. Dabei fällt eine gelbe Substanz aus, die beim Schütteln jedoch größtenteils wieder in Lösung geht. Man läßt das Gemisch dann zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt hierauf zuerst unter Eiskühlung vorsichtig mit Eiswasser, dann mit eiskalter Chlorammoniumlösung. Infolge der stark alkalischen Reaktion wird etwas verdünnte Salzsäure zugegeben, jedoch nur so viel, daß die Lösung noch alkalisch bleibt. Die abgehobene Aetherlösung wird zuerst mit Wasser, dann mit ca. 1—n. Natronlauge gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Die Vakuumdestillation bei 1—2 mm gibt nach Zusatz von etwas Schwefel ein bei 94—96° konstant siedendes Oel ohne Vorlauf, das teilweise schon während der Destillation, später vollständig kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 90—92%. Das Destillat ist vollkommen klar und wasserfrei. Im Kolben verbleibt etwas dunkel gefärbter, zähflüssiger Rückstand.

Der Schmelzpunkt des destillierten Alkohols liegt bei 33—34°. Der Alkohol läßt sich aus Ligroin (45—65°) leicht umkristallisieren und schmilzt dann bei 34—35°.

Wir stellten das Methylstyrylcarbinol auch nach der von Klages angegebenen Darstellungsweise[20]) mit Methyljodid her. Das Produkt ließ sich bei 11 mm nicht ohne Wasserabspaltung destillieren und kristallisierte auch nicht. Die Ausbeute betrug nur 68%.

Ueberführung des α-Phenyl-γ-methylallylalkohols in das Chlorid des Methylstyrylcarbinols.

11 g konstant siedendes Carbinol werden mit 6 ccm Aether verdünnt. In diese Lösung wird bei 0° über die Sättigung hinaus Chlorwasserstoff

[20]) B. **35**, 2649 (1902).

eingeleitet Die Lösung färbt sich dabei dunkel unter Abscheidung von Wasser. Das Gefäß bleibt dann gut verschlossen ca. 15 Stunden an einem kühlen Ort stehen. Hierauf wird das abgeschiedene Wasser mit der Pipette entfernt und erneut eine halbe Stunde lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wird dann mit Wasser und Natriumbikarbonatlösung gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Durch Destillation im Hochvakuum werden erhalten: 1,4 g vom Siedepunkt 76—80°, 8,0 g vom Siedepunkt 80—82°. Das Destillat ist farblos. Die Fraktion 80—82° wurde nach 24-stündigem Stehen trüb. Eine Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde nicht beobachtet.

Chlorbestimmung: 0,1928 g (80—82°) gaben 0,1527 g AgCl. Ber. 21,29% Cl, gef. 19,59% Cl.

Wird der Chlorwasserstoff nach der ersten Sättigung durch Waschen mit Wasser und Natriumbikarbonatlösung entfernt, so kann nur ein sehr unscharf siedendes Produkt erhalten werden. 28,2 g unverdünntes Carbinol wurden bei 0° mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach der Sättigung wurde mit Wasser und Natriumbikarbonatlösung gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Durch Destillation bei 10—11 mm wurden erhalten:

Vorlauf	1 g	100—110°
	19,5 g	110—114°
	8 g	114—126°

(Mit Aether oder Tetrachlorkohlenstoff verdünntes Carbinol ergab dieselben Siedepunkte.)

Gegen Ende der Destillation fand geringe Zersetzung statt. Aus dem tief dunkel gefärbten Rückstand schieden sich nach mehrtägigem Stehen Kristalle ab. Nach 14-tägigem Stehen hatten sich die beiden Fraktionen etwas dunkel gefärbt. Der höher siedende Anteil wurde im Hochvakuum nochmals destilliert (7,5 g). Die Destillation ergab 1,8 g 64—74°, 4,6 g 74—84°.

Chlorbestimmung: 0,1836 g (74—84°) gaben 0,1192 g AgCl. Ber. 21,29% Cl, gef. 16,06% Cl.

Eine Trennung des Gemisches mit einer Fraktionierkolonne war nicht möglich, da dabei vollständiger Zerfall in Phenylbutadien eintrat.

Darstellung des Chlorides des Methylstyrylcarbinols.

In eine Lösung von 11,5 g Methylstyrylcarbinol in 6 ccm Aether wird bei 0° bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei unter Wasserabspaltung dunkel. Nach dem Waschen mit Wasser und Natriumbikarbonatlösung wird mit Kaliumkarbonat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibende Rückstand wird einer Vakuumdestillation bei 10 mm unterworfen. Dabei gehen 9,6 g bei 108—111° über, 1,2 g bei 111—112°. Im Destillierkölbchen verbleibt ein geringer Rückstand. Das Destillat ist schwach gelb gefärbt und hat einen leicht stechenden Geruch.

Zwei Tropfen des Chlorides wurden in wenig Alkohol gelöst, mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und kurz gekocht. Das sich abscheidende rote Oel wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und mit absolutem Alkohol verrieben. Auf diese Weise wurde ein orangerotes Pulver vom Schmelzpunkt 156° erhalten. Durch Umkristallisieren aus viel absolutem Alkohol konnte eine rotbraune Substanz vom Schmelzpunkt 186—187° isoliert werden.

Das aus dem α-Phenyl-γ-methylallylalkohol gewonnene Chlorid vom Siedepunkt 110—114° ergab auf dieselbe Weise ein rotes Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 120° schmolz.

Oxydative Spaltung des Chlorides des Methylstyrylcarbinols.

12 g Chlorid vom Siedepunkt 110—114°/10 mm wurden in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° das 1,5-fache der berechneten Menge Ozon eingeleitet. Das verwendete Ozon war ca. 5%ig. Gegen Ende des Einleitens schied sich eine geringe Menge eines flockigen gelben Niederschlages ab. Die ozonisierte Lösung blieb hierauf 24 Stunden mit ca. 40 ccm Wasser stehen und wurde dann $1^1/_2$ Stunden mit insgesamt 70 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Tetrachlorkohlenstoff und Wasser wurden zweimal mit verdünnter Sodalösung durchschüttelt. Beim Ansäuern der vereinigten Sodalösung fiel Benzoesäure aus. Diese wurde abgesaugt und das Filtrat mit Kochsalz gesättigt. Durch mehrmaliges Ausäthern konnte aus dem Filtrat noch eine teilweise feste Substanz isoliert werden, die zum großen Teil ebenfalls aus Benzoesäure bestand. (Schmelzpunkt nach dem Abpressen auf Ton 119°). Eine wäßrige Lösung dieses Rückstandes reduzierte Quecksilberchloridlösung, enthielt also Ameisensäure.

Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet, hierauf der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Das Destillat gab beim Schütteln mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin, der etwas Methylalkohol beigegeben war, ein gelbrotes Hydrazon vom unscharfen Schmelzpunkt 182 190° (0,6 g). Das Produkt erwies sich als ein Gemisch der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Benzaldehyd und α-Chlorpropionaldehyd, die mit dem Tetrachlorkohlenstoff in geringem Maße überdestillierten. Das Gemisch wurde zweimal mit absolutem Alkohol ausgekocht und der ungelöste Rückstand abfiltriert. Dieser schmolz bei 232°, die Mischprobe mit dem Hydrazon von Benzaldehyd (Smp. 234°) bei 233°. Aus dem Filtrat kristallisierte eine rotbraune Substanz aus vom Schmelzpunkt 190—196°. Durch weiteres Umlösen aus absolutem Alkohol konnte ebenfalls kein scharf schmelzendes Produkt erhalten werden (Smp. 188—195°). Die Beilsteinprobe auf Chlor ergab einen beträchtlichen Chlorgehalt der Substanz. Die beiden Spaltstücke Benzaldehyd und α-Chlorpropionaldehyd konnten auf diese Weise nicht getrennt werden, da auch das Hydrazon des Benzaldehyds in heißem Alkohol etwas löslich ist.

Bei einem anderen Versuch wurde der Tetrachlorkohlenstoff mit einer

Kolonne abdestilliert, um die höher siedenden Bestandteile möglichst zurückzuhalten. Das Destillat gab beim Kochen mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein in absolutem Alkohol unlösliches rotes Hydrazon, das bei 300° noch nicht schmelzbar war. Es handelt sich hier um das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Glyoxals.

Der beim Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende Rückstand (12,5 g) hatte einen stark stechenden Geruch und reagierte sauer. Später schied sich eine gallertartige Masse ab. Der Rückstand wurde zunächst einer Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Bei 50—70° ging eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit über (1,5 g) I. Da Zersetzung eintrat, wurde der Rest im Vakuum destilliert. Bei 30 mm ging bei 45—60° eine ebenfalls zunächst farblose Flüssigkeit über (II), die sich an der Luft erst grün, dann rot färbte. Der Rückstand war auf dem Wasserbad nicht destillierbar und erstarrte zu einer halbfesten Masse, die Benzoesäure enthielt. Diese konnte durch Auskochen mit Wasser entfernt werden. Die zurückbleibende halbfeste Substanz ließ sich auf Ton nicht abpressen und gab mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein rotes Oel, das beim Anreiben mit absolutem Alkohol fest wurde. (Smp. 210—220°).

Aus dem Destillat I konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nur sehr wenig eines sehr unregelmäßig bei 138—175° schmelzenden Produktes erhalten werden. Das Destillat II bestand zum großen Teil aus Benzaldehyd. Zwei Tropfen wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und kurz gekocht. Der ungelöst bleibende Rückstand hatte einen einheitlichen Schmelzpunkt von 234—235°. Eine Mischprobe mit dem ähnlich hergestellten Hydrazon von Benzaldehyd (Smp. 234°) ergab keine Depression. Aus dem alkoholischen Filtrat kristallisierte wenig einer gelbroten Substanz aus vom Schmelzpunkt 215—220°.

Darstellung des sauren Phtalsäureesters des Methylstyrylcarbinols.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot \underset{\displaystyle O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3$$

0,4 Mol (59,2 g) Phtalsäureanhydrid werden durch Erwärmen in 0,75 Mol (60 g) Pyridin gelöst und dann 0,4 Mol (59,2 g) Methylstyrylcarbinol zugegeben. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch in überschüssige verdünnte Salzsäure eingetragen und das sich ausscheidende Oel ausgeäthert Die Aetherlösung wird mehrmals mit verdünnter Sodalösung durchschüttelt bis beim Ansäuern einer Probe der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure keine Trübung mehr auftritt. Die vereinigten Sodaauszüge werden mit Aether gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ölig ausfallende Estersäure wird ausgeäthert und die Aetherlösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Trocknen

wird der größte Teil des Aethers auf dem Wasserbad, der Rest im Vakuum entfernt. Eventuell ausfallende Phtalsäure wird abfiltriert. Der sirupartige Rückstand erstarrt beim Animpfen nach kurzer Zeit. Ist eine Probe der Substanz nicht klar in kaltem, trockenen Benzol löslich, so wird das gesamte Produkt darin aufgenommen und die ungelöst bleibende Phtalsäure abfiltriert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Estersäure liegt bei 93—94°. Zur Reinigung wird die Estersäure in wenig Benzol gelöst und dann mit Ligroin (45—65°) versetzt, bis eine bleibende Trübung auftritt. Nach kurzer Zeit fällt die Estersäure zum Teil ölig, zum Teil kristallin wieder aus. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 95°, die Ausbeute beträgt 80—83%.

0,1316 g Subst.: 0, 3512 g CO_2, 0,0671 g H_2O.
Ber.: C 72,94 H 5,44. Gef.: C 72,78 H 5,70.

Da die Estersäure anfänglich schwer kristallisierte, stellten wir zwecks Analyse ihr Benzylaminsalz her. Die Estersäure wird in wenig Aether gelöst und dann die berechnete Menge Benzylamin zugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem dicken weißen Brei des Benzylaminsalzes (Smp. 122°), das in Aether sehr schwer löslich ist. Die Substanz wurde ohne vorheriges Umkristallisieren analysiert.

0,1860 g Subst.: 6,3 ccm N (19,5°, 736 mm).
0,1130 g Subst.: 0,3090 g CO_2, 0,0646 g H_2O.
$C_{25}H_{25}O_4N$ (403,20). Ber. C 74,40 H 6,25 N 3,47.
Gef. C 74,58 H 6,40 N 3,82.

Geht man vom α-Phenyl-γ-methylallylalkohol aus, so kann die Estersäure auf die angegebene Weise nur mit einer Ausbeute von 40—45% hergestellt werden. Die Ausbeute hängt von der Qualität des verwendeten Carbinoles ab. Präparate von scharfem Siedepunkt, bei deren Darstellung keine Wasserabspaltung eingetreten war, gaben Ausbeuten von 40—45%. Bei Präparaten mit unscharfem Siedepunkt, die bei der Darstellung Wasser abspalteten, konnte dagegen nur eine Ausbeute von 30—35% erreicht werden.

Die vom α-Phenyl-γ-methylallylalkohol gewonnene Estersäure war mitunter stark phtalsäurehaltig. Wurde das Produkt in Benzol aufgenommen und die ungelöst bleibende Phtalsäure abfiltriert, so trat beim Abdampfen des Benzols auf dem Wasserbad erneut Phtalsäureabspaltung ein. Diese Erscheinung wurde jedoch nicht immer beobachtet. Manchmal konnte die Benzollösung gekocht werden, ohne daß Zersetzung eintrat. War die Estersäure phtalsäurehaltig und mußte daher in Benzol aufgenommen werden, so wurde das Lösungsmittel aus obigem Grunde stets im Vakuum wieder abgedampft.

Die Aetherlösung, aus der die Estersäure mit Sodalösung ausgeschüttelt worden war, wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein tief dunkel gefärbter Rückstand. Dieser wurde einer Vakuumdestillation bei 10 mm unterworfen. Nach einem Vorlauf von 70—110° ging bei 114—116° ein gelbes, leicht erstarrendes

Oel über. Der Schmelzpunkt nach dem Abpressen auf Ton lag bei 65°. Bei weiterem Erhitzen des Oelbades auf ca. 160° fiel das Thermometer auf 100—105°. Das überdestillierende Oel erstarrte beim Abkühlen auf 0°. Nach 24 Stunden kristallisierte aus dieser Fraktion ein größerer Kristall aus vom Schmelzpunkt 130°. Aus den Destillationsrückständen konnten nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 123° isoliert werden. Die bei 65° schmelzende Substanz läßt sich aus Ligroin (45—65°) leicht umkristallisieren und schmilzt dann bei 68°. Durch weiteres Umlösen konnte der Schmelzpunkt nicht erhöht werden.

0,1538 g Subst.: 0,5188 g CO_2, 0,0908 g H_2O.

Gef. C 91,99 H 6,06.

Zur Durchführung einer genaueren Untersuchung reichte das Material nicht aus.

Brucinsalz der Estersäure.

Auf ein Mol Estersäure wird ein Mol reines Brucin verwendet. 72 g der Estersäure werden mit 112 g Brucin in 180 ccm trockenem Benzol gelöst. Nach eintägigem Stehen kristallisieren 82 g (90%) der linksdrehenden Komponente des Brucinsalzes aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 119°. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus 70 ccm Benzol können 54 g (60%) reines Brucinsalz erhalten werden vom Schmelzpunkt 122°. Durch weiteres Umlösen wird weder der Schmelzpunkt noch die Drehung erhöht.

Das Brucinsalz kristallisiert mit Kristallbenzol. Vor der Bestimmung des Schmelzpunktes und der Drehung muß das Salz daher im Vakuum bei ca. 80° getrocknet werden. Das spezifische Drehvermögen in Benzol beträgt $[\alpha]_D = -23{,}4°$.

0,2018 g wurden im Meßkölbchen mit Benzol zu 10 ccm gelöst. Diese Lösung ergab bei 2 dcm Schichtlänge eine Drehung von —0,94°. Das spezifische Drehvermögen für Na-Licht beträgt also —23,4°.

Zerlegung des Brucinsalzes.

Das Brucinsalz wird im Schütteltrichter mit Aether übergossen und dann mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Das Brucin geht dabei als salzsaures Salz in die wässerige Lösung. Die Aetherlösung wird nach dem Waschen mit Wasser mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt die optisch aktive Estersäure als zähe, sirupartige Masse, die nur schlecht und unvollständig kristallisiert.

Verseifung der optisch aktiven Estersäure.

12 g der Estersäure werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung mit 16 ccm einer 29%igen methylalkoholischen Kalilauge versetzt. (Auf 1 Mol Estersäure werden 2 Mol Kalilauge verwendet). Nach kurzer

Zeit scheidet sich phtalsaures Kalium ab. Das Gemisch bleibt dann eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Das ausgeschiedene Kaliumphtalat wird hierauf abgesaugt und die Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt. Nach dem Sättigen mit Kochsalz wird mehrmals ausgeäthert und die vereinigten Aetherlösungen mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel, das nach kurzer Zeit erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Abpressen auf Ton bei 57°. Die Substanz siedet bei 2 mm Druck konstant bei 86–88° und erstarrt wieder vollständig, zum Teil schon während der Destillation. (Smp. 58°). Der Alkohol läßt sich leicht aus niedrig siedendem Ligroin umkristallisieren und schmilzt dann bei 58–59°. Die Ausbeute beträgt 4 g.

0,1487 g Subst.: 0,4420 g CO_2, 0,1097 g H_2O.
Ber. C. 81,03 H 8,16 Gef. C 81,07 H 8,25.

Die spezifischen Drehungen des Alkohols wurden immer in absolut alkoholischer Lösung bestimmt. Sie schwankten bei verschiedenen Produkten innerhalb 2°. Der Mittelwert betrug —17.7° bei absolutem Alkohol als Lösungsmittel. Es ergaben z. B. 0,2840 g mit absolutem Alkohol zu 10 ccm gelöst bei 2 dcm Schichtlänge für Na-Licht eine Drehung von —1,071°. Die spezifische Drehung berechnet sich hier zu —18,8°. Im Verlauf von ca. 8 Tagen zerlief der optisch aktive Alkohol teilweise zu einem klaren Oel. Durch Verreiben konnte auch der ungelöste Teil in Lösung gebracht werden. Der Schmelzpunkt des auf Ton abgepreßten festen Anteils blieb unverändert bei 58°. Die spezifische Drehung des zerlaufenen Alkohols hatte sich jedoch auf —33,4° erhöht. Die spezifische Drehung des auf Ton abgepreßten festen Anteils betrug —23,2°. Nach dem Umlösen aus Ligroin (45–65°) sank die Drehung auf —18,8°.

Bei einem Versuch war die aus dem Brucinsalz erhaltene optisch aktive Estersäure phtalsäurehaltig. Die teilweise kristallisierte Substanz war in Benzol nicht klar löslich. Die Estersäure wurde ohne vorheriges Abtrennen der Phtalsäure auf die beschriebene Art gespalten. Die Destillation im Hochvakuum bei ca. 1 mm ergab nach einigen Tropfen Vorlauf (65–80°) ein bei 82° konstant siedendes Oel, das nach kurzer Zeit erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton schmolz die Substanz bei 48°. Durch Umlösen aus Ligroin (45–65°) konnte der Schmelzpunkt auf 51° erhöht werden. Die spezifische Drehung betrug nur —11,2°. Der niedrige Schmelzpunkt und das niedere Drehvermögen läßt sich durch Verunreinigung infolge teilweiser Racemisation erklären.

Durch Verarbeitung der Mutterlaugen des Brucinsalzes konnte ein schwach rechtsdrehender Alkohol gewonnen werden. Die Mutterlaugen wurden zweimal mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt Die überstehende Benzollösung wurde abgehoben, filtriert und dann mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde das Benzol zunächst auf dem Wasserbad, der Rest im Vakuum entfernt Der dunkel gefärbte sirupartige Rückstand kristallisierte nach kurzer Zeit. Das Produkt

war stark phtalsäurehaltig und schmolz bei ca. 80°. Es wurde deshalb in kaltem Benzol aufgenommen und von der ungelöst bleibenden Phtalsäure abfiltriert. Die Lösung wurde dann mit niedrig siedendem Ligroin versetzt, bis eine bleibende Trübung auftrat. Die Estersäure fiel dabei nach kurzer Zeit wieder aus. Der Schmelzpunkt lag bei 95°.

23 g der Estersäure wurden in der früher angegebenen Weise verseift. Die Destillation bei ca. 1 mm Druck ergab 7,2 g eines farblosen, konstant bei 80° siedenden Oeles, das nach kurzer Zeit erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 34°. Durch viermaliges Umlösen aus Ligroin (45—65°) konnte ein Schmelzpunkt von 39° erreicht werden. Die spezifische Drehung des destillierten Produktes betrug $[\alpha]_D = +1{,}46°$, die Drehung eines bei 37—38° schmelzenden Produktes $= +1{,}75°$.

Nach sechstägigem Stehen zerlief auch dieser Alkohol zu einem klaren Oel. Die Verflüssigung wurde durch Verreiben beschleunigt. Nach weiteren zwei Tagen wurde die spezifische Drehung dieses Oeles bestimmt. Diese hatte auch hier eine wesentliche Erhöhung erfahren. Sie betrug + 10,16°.

Behandlung des optisch aktiven Methylstyrylcarbinols mit Chlorwasserstoff.

2 g des linksdrehenden Alkohols wurden in 7 ccm Aether gelöst und in der angegebenen Weise mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde der Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Wir erhielten eine bei 64° konstant siedende farblose Flüssigkeit (1,5 g). Im Kölbchen verblieb ein dunkler, zähflüssiger Rückstand, der bei 180° Oelbadtemperatur noch nicht destillierbar war. Das Destillat trübte sich über Nacht. Die Substanz zeigte in absolutem Alkohol gelöst kein Drehvermögen mehr.

Chlorbestimmung: 0,1996 g Subst. gaben 0,1769 g AgCl.

Ber. Cl 21,29, gef. Cl 21,92.

Ebenso wurden 4 g des bei 51° schmelzenden linksdrehenden Alkohols mit Chlorwasserstoff behandelt. Die Destillation bei 3—4 mm ergab 3,5 g einer bei 95—97° siedenden farblosen Flüssigkeit, die in absolutem Alkohol gelöst ebenfalls kein Drehvermögen mehr zeigte.

Chlorbestimmung: 0,2139 g Subst. gaben 0,1820 g AgCl.

Ber. Cl 21,29, gef. Cl 21,05.

Auch das aus dem rechtsdrehenden Alkohol erhaltene Oel lieferte beim Behandeln mit Chlorwasserstoff kein optisch aktives Chlorid. Der Siedepunkt des Chlorides lag bei 80° (2—3) mm).

Lebenslauf.

Ich, Kurt Preiss, wurde am 18. Januar 1907 als Sohn des Baumeisters Julius Preiss in Reutlingen geboren. Ich besuchte die Oberrealschule in Reutlingen, wo ich mir im Frühjahr 1926 das Reifezeugnis erwarb. Im Sommersemester 1926 begann ich in Tübingen das Studium der Chemie und legte dort im Februar 1928 mein erstes, im Mai 1929 mein zweites Verbandsexamen ab. Von Mai 1929 bis Mai 1931 befaßte ich mich dann mit vorliegender Arbeit, die ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausführte.